

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-François BRICE

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRURES IONIQUES

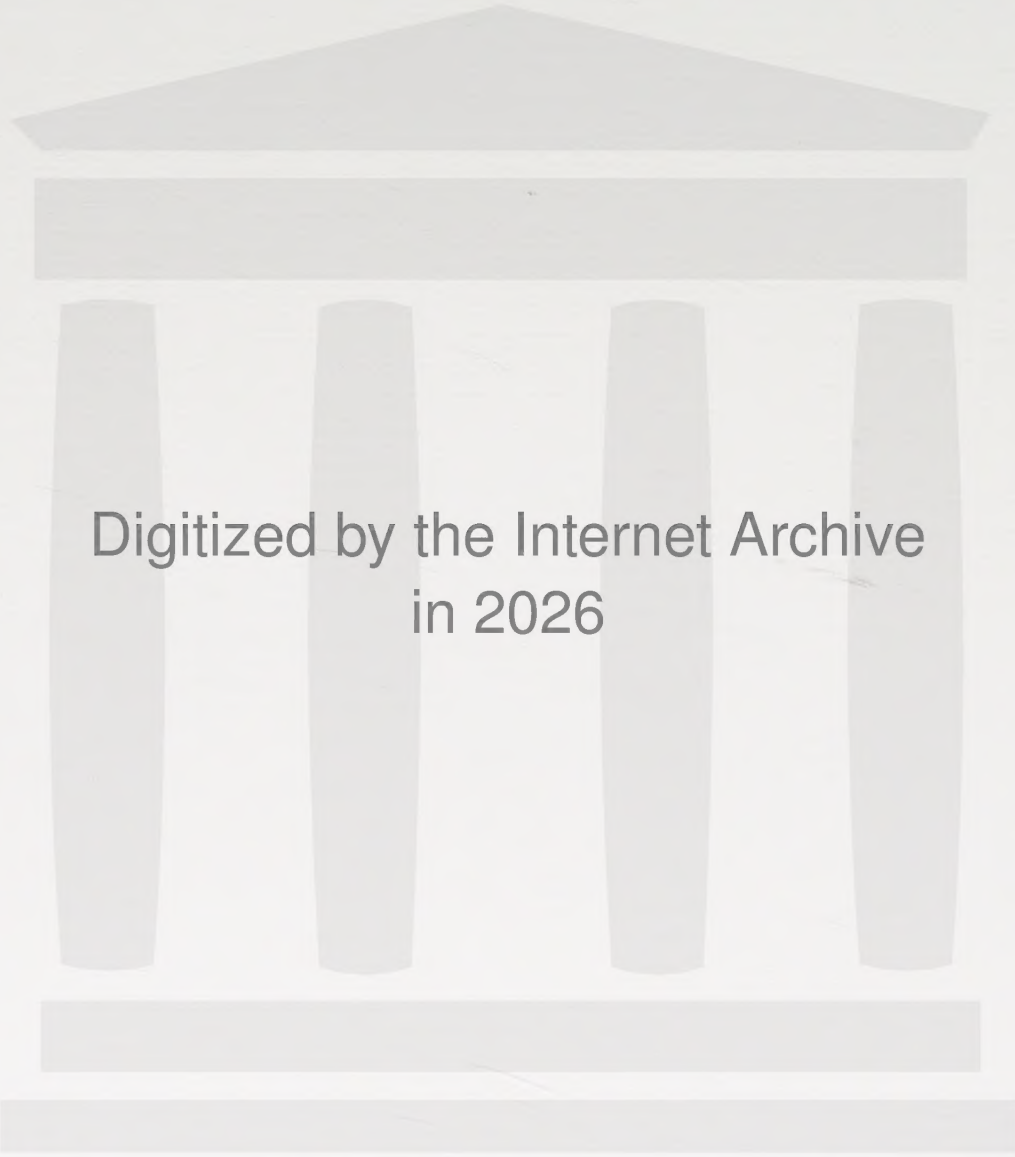
- Introduction d'oxygène et d'hydrogène dans le réseau
- Hydruronitrures

DEUXIÈME THÈSE : LES HYDRURES TERNAIRES

Soutenues publiquement le **Novembre 1973** devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY
Examineurs : MM. A. HEROLD
J.-P. MOTTE
Invité : M. J. LANG



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0026

THÈSES

Collection

1. Les Thèses de la Faculté de Médecine

2. Les Thèses de la Faculté de Pharmacie

3. Les Thèses de la Faculté de Sciences

4.

5. Les Thèses de la Faculté de Lettres

6.

7.

8.

9.

10.

11.

12.

13.

14.

15.

16.

17.

18.

19.

20.

UDART CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-François BRICE

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRURES IONIQUES

— Introduction d'oxygène et d'hydrogène dans le réseau

— Hydruronitrures

DEUXIÈME THÈSE : LES HYDRURES TERNAIRES

Soutenues publiquement le Novembre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. A. HEROLD
J.-P. MOTTE

Invité : M. J. LANG

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES NITRURES IONIQUES

-Introduction d'oxygène et d'hydrogène
dans le réseau

-Hydruronitrures

A mes Parents

Mémoires d'attachement et de reconnaissance

A Monsieur le Doyen J.AUBRY

Hommage respectueux et reconnaissant.

A mes Parents

témoignage d'affection et de reconnaissance

A ma Femme

A mon Fils

témoignage d'affection

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de Monsieur le Doyen J.AUBRY. Nous prions notre maître de bien vouloir trouver ici l'expression de notre très profonde gratitude pour l'intérêt qu'il manifesta et les précieux conseils qu'il ne cessa de nous prodiguer au cours de ce travail.

Que Monsieur J.P.MOTTE, Attaché de Recherches au C.N.R.S, trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance pour l'aide efficace et l'expérience dont il a su nous faire bénéficier.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J.LANG de l'Université de Rennes, pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre Jury.

Nous sommes particulièrement reconnaissants à Monsieur le Professeur A.HEROLD d'avoir accepté de nous faire l'honneur de participer à notre Jury.

Nous ne saurions oublier Monsieur C.GLEITZER, Maître de Recherches au C.N.R.S, pour les pertinents conseils qu'il nous a donnés tout au long de ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit de camaraderie et d'entraide dont elle a toujours fait preuve.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I. Etude des systèmes Li-M-N (M= Be, Ca; Sr, Ba)	3
A. Modes de préparation	3
B. Contrôle des formules par dosage	5
C. Propriétés et Identification radiocristallographique	6
II. Phases oxynitrures associant le lithium et un métal IIA	9
A. Phases cubiques antifuorine	10
B. Phases cubiques type Li_3Bi	13
III. Etude du système Strontium-Azote-Hydrogène	19
A. Phases non-stoechiométriques $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$	21
B. Phases intermédiaires $\text{SrN}_{0,5}\text{H}_x$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$)	26
C. Etude par spectrométrie infrarouge des phases nitrurées non-stoechiométriques	28
D. Phase définie Sr_2NH	28
IV. Hydruronitrures à caractère ionique	29
A. Modes de préparation	30
B. Caractère totalement ionique des hydruronitrures	31
C. Structures des hydruronitrures	32
D. Action de l'oxygène vis-à-vis des hydruronitrures- Phases Quaternaires	42
E. Essais de préparation d'autres hydruronitrures	45
CONCLUSION	47

BIBLIOGRAPHIE	50
ANNEXES	51
I. Méthodes d'étude	51
A. Appareillage	51
B. Produits de départ	53
II. Analyses chimiques	54
A. Dosage sélectif de l'azote total et de l'hydrogène	54
B. Dosage des métaux	57
III. Réaction du nitrure de lithium avec le phosphore	58
A. Préparation de Li_7PN_4	58
B. Dosage des éléments	59
C; Identification radiocristallographique	60

INTRODUCTION

Les nitrures de lithium et des métaux alcalino-terreux permettent la formation de nombreux nitrures ternaires. Ces composés, mis en évidence par JUZA et son école, présentent un caractère essentiellement ionique traduisant l'existence dans ces composés de l'ion N^{3-} .

Dans ce travail, nous complétons tout d'abord la série des nitrures ternaires associant le lithium à un métal II A en une combinaison $LiMN$ ($M=Be, Ca, Sr, Ba$) dont le comportement à l'hydrolyse confirme bien leur caractère totalement salin.

Les difficultés rencontrées lors de ces synthèses nous ont amenés à envisager les importantes modifications provoquées par la présence de traces de vapeur d'eau, d'oxygène ou d'hydrogène.

Des manipulations sous atmosphère d'azote contenant un peu d'oxygène ou la réaction d'oxydes sur les nitrures ont permis la mise en évidence de différentes phases oxynitrures. Les nitrures ternaires $LiMN$ cristallisent dans des structures complexes; le remplacement partiel d'ions N^{3-} par des ions O^{2-} dans le sous-réseau anionique provoque un accroissement de symétrie dont nous proposons l'interprétation.

Le nitrure de strontium Sr_3N_2 est le seul nitrure binaire de la colonne II A à n'avoir pu être préparé stoechiométrique, les phases obtenues étant toujours déficitaires en azote. Nous avons envisagé l'influence possible de l'hydrogène sur la nitruration du strontium, d'où l'étude du système strontium-azote-hydrogène. Nous montrerons que la présence d'hydrogène dans le strontium métal conduit lors de la nitruration à des phases non-stoechiométriques $Sr_3N_{2-x}H_y$. Le nitrure ionique Sr_3N_2

correspond à une composition limite en l'absence totale d'hydrogène.

Inversement, dans le but d'enrichir en hydrogène de telles phases, nous avons étudié l'action de l'hydrogène sec et désoxygéné sur les phases nitrurées mettant en jeu le lithium ou un métal II A. La mise en évidence d'un nouveau type de composé ionique associant simultanément les deux anions H^- et N^{3-} est décrite. Ces phases sont définies comme des hydruronitrures.

Dans une dernière partie, nous traitons du comportement de ces hydruronitrures vis-à-vis de leur propre oxyde. L'étude de la structure, stoechiométrie et des propriétés physiques des phases quaternaires ainsi obtenues traduit l'important désordre créé par l'introduction d'oxygène dans le sous-réseau anionique.

- I -

ETUDE DES SYSTEMES Li-M-N (M=Be,Ca,Sr,Ba)

L'étude des nitrures ternaires associant le lithium ou le calcium au fer a mis en évidence que dans ces composés les liaisons sont partiellement covalentes (1). L'étude du processus d'hydrolyse a permis d'associer à ce caractère la libération au cours de l'hydrolyse d'une partie de l'azote sous forme moléculaire. Ce phénomène pouvant permettre d'apprécier l'évolution de la nature des liaisons métal-azote dans les nitrures ternaires (2), nous avons étendu ces observations à d'autres composés, en particulier à la série des nitrures associant le lithium à un métal de la colonne II A, série amorcée par JUZA avec LiMgN (3) et par FROMONT avec LiCaN (4). Cette série est complétée par ce travail en associant le lithium au béryllium, au strontium ou au baryum (5) (6) (7).

A. Modes de préparation

Les composés ternaires sont obtenus suivant trois procédés :

- réaction entre les deux nitrures binaires
- action d'un nitrure binaire sur le métal correspondant sous azote pur provenant de la décomposition thermique de l'azoture NaN_3
- nitruration directe sous azote de l'alliage métallique Li-M.

Quelle que soit la réaction, nous avons opéré à 600-620°C, domaine de température pour lequel la réaction est rapide et totale en quelques heures, tout en conduisant à des phases bien cristallisées. Pour un rapport atomique de départ Li/M égal à 1, l'analyse radiocristallographique révèle l'apparition dans chaque système d'une phase nou-

velle. Une température plus élevée risque de provoquer une dissociation des nitrures et une attaque des parois des réacteurs par les métaux.

Les deux premiers modes de préparation sont satisfaisants pour préparer le composé de béryllium LiBeN. Par contre, dans le cas des nitrures ternaires associant strontium, calcium ou baryum au lithium, nous ne pouvons jamais éviter une très légère oxydation, même en prenant le maximum de précautions pendant les manipulations. Les clichés de diffraction présentent les raies floues, faibles, mais cependant visibles de l'oxyde MO et de la phase oxynitride.

Il est préférable d'utiliser le procédé de nitruration directe de l'alliage métallique.

— Les deux métaux, après avoir été soigneusement décapés de leur couche d'oxyde et d'hydroxyde superficielles, sont placés en proportions connues dans une nacelle en molybdène sous atmosphère d'argon. Un chauffage de quelques minutes à 500-550°C dans le cas de l'alliage Li-Ba et à 700-750°C pour Li-Ca et Li-Sr suffit pour obtenir un alliage homogène.

Les différents seuils de nitruration sont les suivants :

Li-Ca	180°C
Li-Sr	160°C
Li-Ba	150°C

Nous opérons tout d'abord une première nitruration de l'alliage (Li/M=1) à 180-200°C pendant une douzaine d'heures. La température est ensuite portée à 600°C où un chauffage de quelques heures conduit à la phase ternaire. Ces deux stades de nitruration sont nécessaires car l'alliage, placé directement sous azote à 600°C, se nitrure superficiellement et la couche de nitrure protectrice formée bloque la nitruration.

La préparation à basse température de l'alliage Li-Ba n'entraîne pas de variation du rapport atomique initial Li/Ba. Pour les alliages Li-Ca et Li-Sr une partie du lithium liquide se sublime en raison de la température de préparation élevée. Il est alors nécessaire de placer un léger excès de lithium métal au départ afin d'obtenir après nitrura-

tion la phase ternaire pure. Pour un rapport initial $\text{Li}/\text{M}=1$ avant préparation de l'alliage, on obtient bien LiBaN pur. Par contre, dans le cas de Ca ou Sr, on retrouve un léger excès du nitrure binaire de métal II A accompagnant la phase ternaire correspondante.

— Ce procédé de nitruration directe permet d'éviter les difficultés d'ordre technologique et d'ordre chimique posées par les deux premiers modes de préparation.

Toute possibilité d'oxydation parasite, due aux passages et broyages des nitrures binaires sous boîte à gants, est éliminée. Nous avons ainsi préparé LiCaN pur, exempt de chaux et de la phase oxynitrure correspondant à la dissolution de Li_2O dans le nitrure ternaire.

La nitruration directe de l'alliage permet d'éviter le passage par le stade intermédiaire des nitrures binaires qui, pour le strontium et le baryum, sont difficiles à obtenir sous la forme stoechiométrique M_3N_2 . Nous montrerons dans le chapitre III que la présence d'hydrogène contenu dans le strontium métallique de départ empêche la formation du nitrure stoechiométrique Sr_3N_2 (8).

Dans le cas du système Li-Sr-N la méthode de l'alliage permet de diminuer la teneur en hydrogène dans le nitrure ternaire " LiSrN " par rapport au strontium métallique de départ. Le pourcentage en hydrogène se trouve réduit d'environ trois à quatre fois sa valeur initiale, au profit de la teneur en azote qui avoisine 98 % de la teneur théorique.

B. Contrôle des formules par dosage des éléments

Les dosages confirment la formule LiMN attribuée à ces composés.

Tableau 1

	% trouvés			% théoriques		
	Li	M	N	Li	M	N
LiBeN	23,5 ₀ (dif.)	30,0 ₂	46,0 ₀	23,17	30,08	46,75
"LiSrN"	6,33	80,0	12,65	6,39	80,71	12,90
LiBaN	4,33	86,95 (dif.)	8,72	4,38	86,77	8,85

Nous avons aussi déterminé la teneur en hydrogène dans les composés mettant en jeu Sr ou Ba. Pour LiBaN, la teneur en hydrogène est négligeable, le composé correspondant à la formule $\text{LiBaN}_{0,99}\text{H}_{0,007}$. Par contre, dans la phase "LiSrN" la teneur en hydrogène est plus élevée, ce qui traduit bien l'affinité particulière que présente le strontium envers l'hydrogène. Le dosage d'une phase obtenue par nitruration directe de l'alliage métallique donne : $\text{LiSrN}_{0,98}\text{H}_{0,035}$. Ce pourcentage en hydrogène n'est pas constant d'une préparation à l'autre ; il faut donc s'attendre à une teneur variable suivant les conditions de préparation du nitrure ternaire.

La quasi totalité de l'azote, même dans "LiSrN", se retrouve sous forme ammoniacale, confirmant les observations déjà faites sur LiMgN c'est-à-dire le caractère essentiellement ionique des nitrures ternaires de cette série.

C. Propriétés et identification radiocristallographique

Ces composés LiMN s'hydrolysent rapidement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique, d'où leur manipulation en boîte à gants à atmosphère aussi anhydre que possible.

Les spectres de diffraction X obtenus en montage Seemann-Bohlin ($K\alpha$, Co ou Cu) sont indexés, soit dans le système orthorhombique (LiBeN), soit dans le système quadratique (LiCaN, "LiSrN", LiBaN).

Tableau 2

	LiBeN	LiCaN	"LiSrN"	LiBaN
Couleur	brun pâle	jaune orange	noir	noir
$d_{mes}^{+0,05}$	1,67	2,36	2,66	4,03
Indexation	orthorhombique	quadratique	quadratique	quadratique
	$a=8,75$ $b=8,16$ $c=7,65$	$a=11,528$ $c=10,60_0$	$a=11,08$ $c=13,40$	$a=5,73$ $c=11,76$
Z	18	32	24	6
$d_{calculé}$	1,64	2,33	2,63	4,08

L'étude radiocristallographique révèle donc pour chacun de ces composés LiMN une structure à faible symétrie. En aucun cas, on ne retrouve la symétrie cubique type antifuorine de LiMgN. Le réseau cubique de LiMgN, seul nitrure ternaire où les deux cations ont des tailles voisines, subirait donc une distorsion lors du remplacement Mg-Be (ou Ca, Sr, Ba), distorsion due en partie à la différence de taille de ces derniers cations par rapport à celle de l'ion Li^+ .

Tableau 3

LiBeN					LiCaN				
N°	$d_{mes}^{\circ}(\text{\AA})$	I	hkl	$d_{calc}^{\circ}(\text{\AA})$	N°	$d_{mes}^{\circ}(\text{\AA})$	I	hkl	$d_{calc}^{\circ}(\text{\AA})$
1	3,73	FF	120	3,70	1	4,643	F	211	4,636
2	3,23	F	112	3,22	2	3,371	ff	103	3,378
3	2,92	FF	300	2,92	3	3,067	m	321	3,061
4	2,47	F	131	2,46	4	2,882	FF	400	2,882
5	2,37	m	320	2,37	5	2,779	m	401	2,781
6	2,13	m	213	2,127	6	2,647	f	004	2,650
7	2,11	m	410	2,112	7	2,520	F	114	2,520
8	2,09	m	123	2,098	8	2,323	ff	422	2,318
9	2,01	m	322	2,016	9	2,121	f	314	2,143
10	1,993	f	330	1,990	10	1,964	F	404	1,951
11	1,767	m	332	1,765	11	1,839	m	523	1,831
12	1,730	F	024	1,731	12	1,743	ff	106	1,746
13	1,678	m	340	1,672	13	1,715	ff	514	1,720
14	1,670	f	511	1,669	14	1,695	ff	631	1,686
15	1,624	ff	413	1,626	15	1,685	ff	415	1,682
16	1,610	ff	224	1,610	16	1,620	f	444	1,615

"LiSrN"					LiBaN				
N°	$d_{mes}^{\circ}(\text{\AA})$	I	hkl	$d_{calc}^{\circ}(\text{\AA})$	N°	$d_{mes}^{\circ}(\text{\AA})$	I	hkl	$d_{calc}^{\circ}(\text{\AA})$
1	6,765	F	111	6,764	1	3,326	FF	112	3,336
2	3,929	FF	220	3,917	2	2,947	F	004	2,940
3	3,780	F	221	3,760	3	2,013	FF	220	2,025
4	3,506	m	310	3,504	4	1,765	f	116	1,765
5	3,114	F	312	3,105	5	1,726	m	312	1,731
6	2,771	F	400	2,770	6	1,662	f	224	1,668
7	2,707	m	401	2,712	7	1,307	f	332	1,316
8	2,643	m	411	2,635	8	1,280	f	420	1,281
9	2,618	FF	330	2,612					
10	2,356	f	403	2,354					
11	2,308	m	413	2,303					
12	2,244	f	333	2,254					
13	2,177	FF	510	2,173					
14	2,060	f	334	2,060					
15	1,957	m	440	1,958					

- II -

PHASES OXYNITRURES ASSOCIANT LE LITHIUM A UN ELEMENT II A

Afin de retrouver la symétrie antifuorine de LiMgN , en essayant de corriger les distorsions de réseau existant dans ces quatre composés LiMN , nous avons envisagé les phases oxynitrures pouvant leur correspondre. De tels oxynitrures ont déjà été décrits :

- phases antifuorines obtenues par addition de Li_2O dans les composés ternaires cubiques tels que Li_5MN_3 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) et Li_7VN_4 (9) (10), et miscibilité entre Li_2O et les composés ternaires non cubiques comme Li_9MN_5 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (11)
- MOTTE rend compte d'une solubilité plus particulière de cet oxyde dans le nitrure ternaire Li_3FeN_2 (12), la réaction entre ces composés entraînant une substitution partielle du fer et de l'azote du nitrure par l'oxyde de lithium pour conduire à une phase oxynitrure Li_3N , $(1-x)\text{FeN}$, $y\text{Li}_2\text{O}$
- l'action de l'oxygène à température modérée peut aussi donner une phase oxynitrure. Nous citerons l'exemple de CaGeN_2 (13).

Nous avons donc examiné les systèmes $\text{LiMN}-\text{Li}_2\text{O}$, plusieurs phases oxynitrures de type différent, suivant le métal II A considéré, ayant été mises en évidence sous atmosphère d'azote impur, souillé par un peu d'oxygène. Le système $\text{LiBeN}-\text{Li}_2\text{O}$ ne conduit à aucune phase nouvelle. Par contre, une étude sur les autres systèmes a permis d'isoler deux groupes de phases oxynitrures à composition variable :

1. Type cubique antifuorine (comme LiMgN)

- LiMN, $x \text{ Li}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_{1+2x}\text{MNO}_x$ (M=Sr,Ba) provenant de la dissolution d'une quantité variable d'oxyde Li_2O dans le nitrure ternaire.

2. Type cubique de symétrie Li_3Bi

- Li_3N , $y \text{ MO}$ ou $\text{Li}_3\text{M}_y\text{NO}_y$ (M=Ca,Sr) différent du type précédent en raison de la formation simultanée des oxydes MO suivant la réaction



L'étude des systèmes correspondants, $\text{Li}_3\text{N-MO}$ (M=Ca,Sr,Ba), permet de retrouver ces phases dans des conditions de réaction identiques.

A. Phases oxynitrures cubiques type antifuorine : $\text{LiMN}, x \text{ Li}_2\text{O}$ ou $\text{Li}_{1+2x}\text{MNO}_x$

Ce type est mis en évidence lors de l'étude des systèmes mettant en jeu le strontium ou le baryum. Il est obtenu par dissolution d'une quantité variable d'oxyde de lithium dans le nitrure ternaire, dissolution d'autant plus grande que la température de réaction s'élève.

Les réactions de formation de la phase oxynitrure se font sans fixation d'azote ; le poids de la nacelle reste le même sensiblement avant et après réaction. D'autre part, le rapport atomique M/N, après dissolution de Li_2O , étant toujours égal à 1, la formule $\text{Li}_{1+2x}\text{MNO}_x$ (type A_2B) est admissible.

Considérons le cas de LiBaN. A 300°C déjà, l'oxyde se dissout dans le nitrure ternaire, ce qui entraîne la formation d'une phase oxynitrure rouge-brun bien cristallisée à 600°C . A chaque température correspond une phase type antifuorine définie. A 615°C , pour des rapports où x est différent de la valeur moyenne 0,2, on retrouve sur les clichés de

diffraction X, à côté de $\text{Li}_{1,4}\text{MnO}_{0,2}$, soit un excès de LiBaN, soit un excès de Li_2O .

Tableau 4

LiBaN		0.2 Li ₂ O		a = 5,90 ₀ Å	
N°	d _{mes} (Å)	I	hkl	d _{calc} (Å)	
1	3,405	FF	111	3,406	
2	2,947	FF	200	2,950	
3	2,083	F	220	2,086	
4	1,777	F	311	1,779	
5	1,701	m	222	1,703	
6	1,476	f	400	1,475	
7	1,356	m	331	1,354	
8	1,319	m	420	1,319	

Le pourcentage d'oxyde dissous s'élève avec la température (fig. 1). Cette courbe présente un aspect schématique donnant la valeur moyenne de la quantité d'oxyde dissoute à une température déterminée.

L'augmentation de la teneur en oxygène se traduit par une diminution du paramètre a de la maille ; a et x sont inversement proportionnels (fig. 2).

Tableau 5

$T^\circ\text{C}$	x	a ₀ $\text{\AA}$
615	0,20	5,90 ₀
650	0,25	5,84 ₄
670	0,28	5,80 ₄
700	0,31	5,77 ₆

Le même type de phase, jaune orange, se retrouve jusqu'à 650°C en introduisant Li_2O dans "LiSrN".

Tableau 6

$T^\circ\text{C}$	x	a°_{A}
620	0,20	5,47 ₅
650	0,25	5,45 ₇

Au-dessus de 650°C, ce type n'existe plus en raison de la formation compétitive d'oxyde SrO .

Dans les mêmes conditions de manipulation (températures de réaction identiques), l'action du nitrure Li_3N sur l'oxyde MO donne les mêmes résultats.

Ce premier groupe de phases oxynitrures, dérivant de la phase ternaire LiMN par substitution simultanée d'anions oxygène dans les sites anioniques d'azote et d'ions lithium dans les sites cationiques normalement occupés par des ions M^{2+} , possède la symétrie cubique antifuorine type LiMgN (fig. 3).

L'introduction de l'oxyde de lithium Li_2O , cubique antifuorine, provoque une diminution des charges par rapport au nitrure LiMN entraînant ainsi le passage de structures complexes à celle de l'antifuorine. Cela est à rapprocher de la règle de Magneli : la symétrie des réseaux de trioxydes MO_3 ($\text{M}=\text{Mo}$ ou W) augmente quand les charges diminuent, soit par formation de lacunes d'oxygène, soit par substitution de l'oxygène par du fluor ou par des groupements OH (14). Remarquons aussi que dans ces phases oxynitrures le cation baryum présente la coordinence 4, ce qui n'est pas courant pour un cation volumineux.

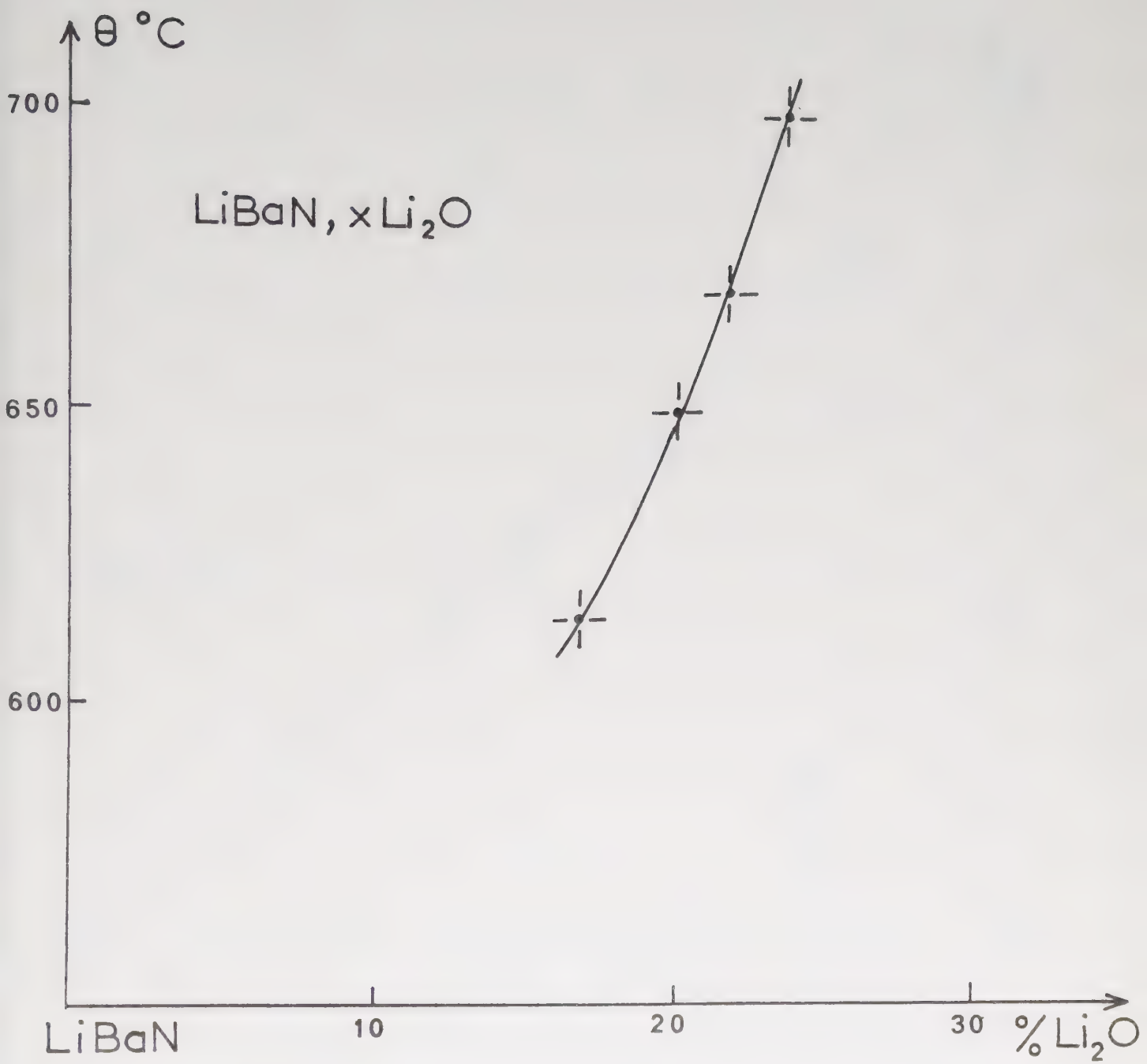


Fig 1

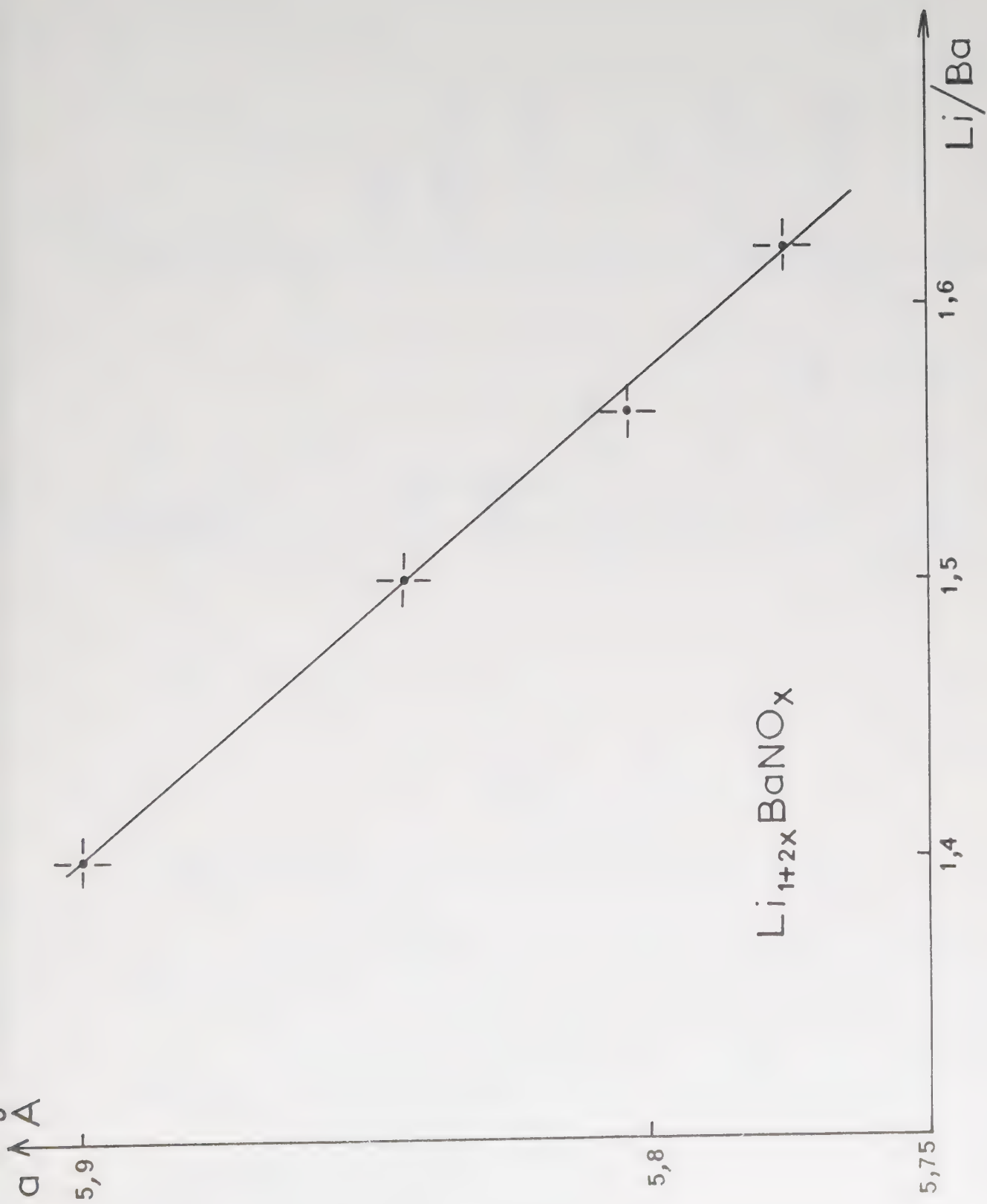


Fig 2

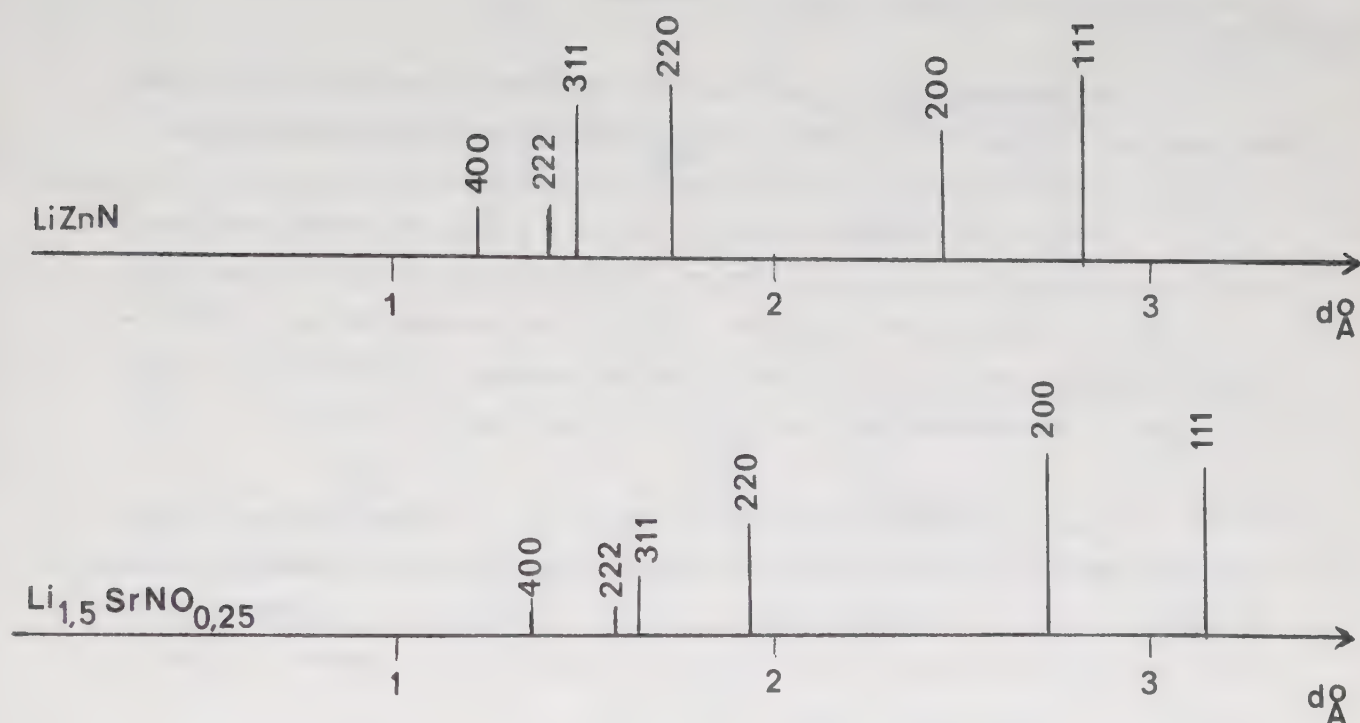


Figure 3

B. Phases oxynitrures cubiques type $\text{Li}_3\text{Bi} : \text{Li}_{3-y}\text{MNO}_y - \text{Li}_{3+2y}\text{NO}_y$

Ce type est obtenu avec les systèmes $\text{LiCaN}-\text{Li}_2\text{O}$, " LiSrN "- Li_2O ($\theta_{\text{réaction}} > 650^\circ\text{C}$) et $\text{Li}_3\text{N}-\text{Li}_2\text{O}$.

Le système mettant en jeu le calcium conduit uniquement à la formation d'une telle phase. Quelle que soit la température de réaction



y croît avec la température de réaction.

Dans le cas du système " LiSrN "- Li_2O , au-dessus de 650°C , la formation de SrO donne tout d'abord une phase oxynitride cubique

$\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{1-x}\text{NO}_{0,25-x}$, provenant de la précipitation de SrO contenu dans la phase limite signalée précédemment. Mais dans certains cas, notamment lors de recuits, la phase Li_3SrNO_y apparaît.

Ces phases Li_3MNO_y ont pu être isolées par action du nitrure de lithium Li_3N sur l'oxyde MO , dans les mêmes conditions opératoires.

L'étude du système $\text{Li}_3\text{N}-\text{Li}_2\text{O}$ conduit à des résultats similaires : formation d'une phase oxynitrure à composition variable type $\text{Li}_3\text{Bi} : \text{Li}_{3+2y}\text{NO}_y$. La réaction de Li_3N avec Li_2O (ou les oxydes MO) est difficilement complète, et plusieurs recuits après broyage intermédiaire en boîte à gants sont nécessaires pour aboutir à une réaction totale.

Pour une même température de réaction, la phase obtenue, en partant soit de Li_2O , soit de l'un ou l'autre des oxydes MO , présente la même composition et le même paramètre. Le fait d'obtenir un paramètre identique pour chacun des cas s'explique facilement par la grande dilution des ions M^{2+} dans le sous-réseau cationique.

Nous avons déterminé trois compositions à 620, 650 et 670°C.

Tableau 7

$T^\circ\text{C}$	y	a_A°
620	0,10	5,08 ₀
650	0,11	5,05 ₈
670	0,125	5,03 ₈

Ces phases Li_3MNO_y ou $\text{Li}_{3+2y}\text{NO}_y$ donnent un diagramme de diffraction X analogue à celui de Li_3Bi (fig. 4).

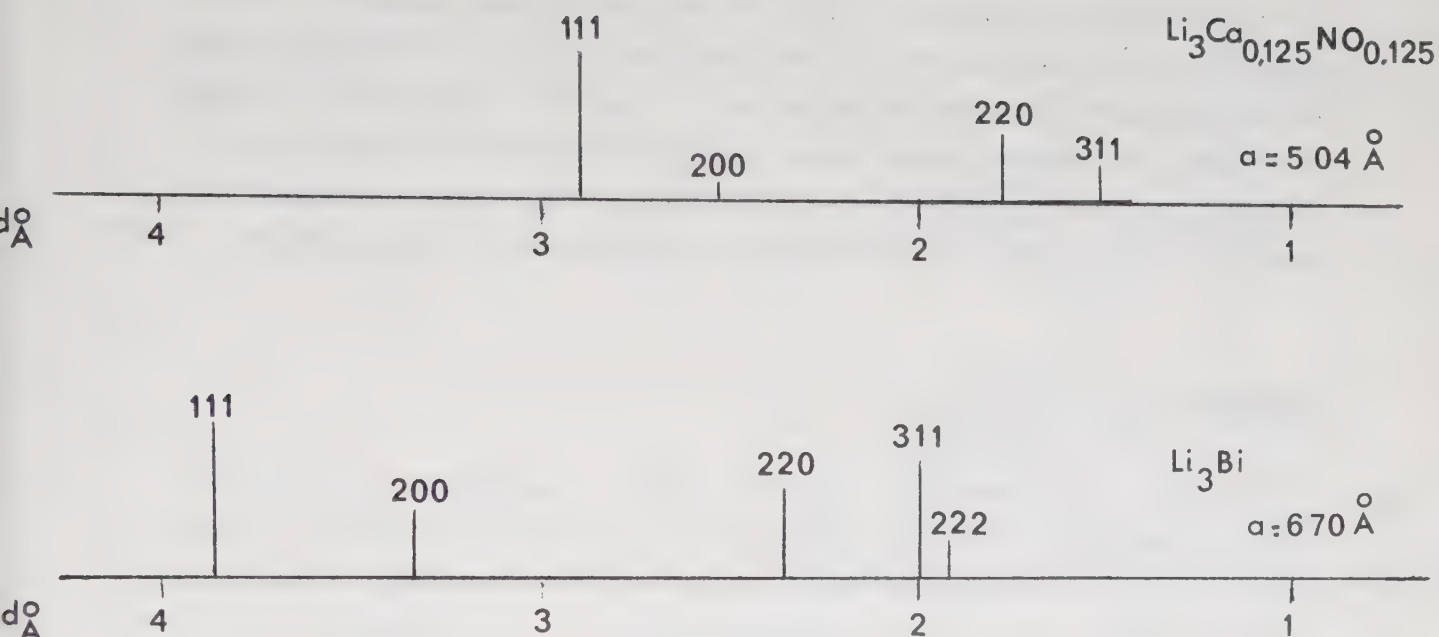


Figure 4

Cette structure correspond en fait à la symétrie antifuorine — occupation normale des sites tétraédriques — mais avec de plus un remplissage partiel des sites octaédriques vacants (fig. 5).

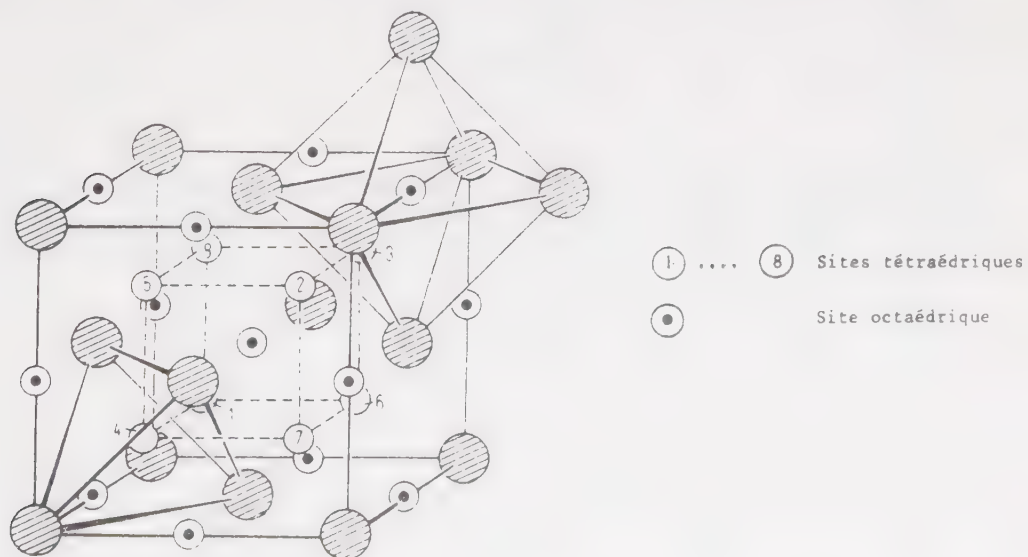


Figure 5

Ce type de phases oxynitrures dérive directement du nitrure de lithium. Pourtant Li_3N pur cristallise dans le système hexagonal, et non dans la symétrie cubique type Li_3Bi . Mais la diminution des charges dues au remplacement d'une partie des anions N^{3-} par O^{2-} , ainsi que l'existence probable de lacunes cationiques, ces phases pouvant se formuler soit $\text{Li}_{3-2y}\text{Ca}_y\text{NO}_y$ ou $\text{Li}_{3+2y}\text{NO}_y$ dans la stoechiométrie A_3B , provoquent ici aussi un accroissement de symétrie par diminution de la polarisation.

Paramètre de "Li₃N cubique"

Dans le système $\text{Li}_3\text{N-Li}_2\text{O}$, la valeur du paramètre a de la maille est proportionnelle à y , c'est-à-dire à la quantité d'oxyde Li_2O dissoute (fig.6). L'extrapolation, à teneur nulle en oxygène, donne la valeur du paramètre de la maille correspondant à " Li_3N cubique " : 5,25 Å.

La comparaison entre les différents volumes molaires cubiques type Li_3X ($\text{X} = \text{Bi, Sb, As, N}$) par rapport au cube du rayon de l'anion X^{3-} montre que le paramètre varie linéairement quand on passe de l'azote à l'arsenic, puis à l'antimoine et au bismuth (fig.7). Les valeurs des rayons ioniques X^{3-} sont déduites par différence entre la distance Li-X ($= \frac{a\sqrt{3}}{4}$) et une valeur moyenne du rayon ionique $\text{Li}^+ = 0,65$ Å.

Tableau 8

Li_3X	$a^\circ_\text{Å}$	$V^\circ_\text{M}(\text{Å}^3)$	$R^\circ_\text{X}^{3-}(\text{Å})$	$R^3_\text{X}^{3-}(\text{Å})^3$
Li_3Bi	6,70 ₈	75,5	2,25	11,4
$\beta - \text{Li}_3\text{Sb}$	6,55 ₉	70,5	2,21	10,8
" Li_3As "	6,22	60,0	2,04	8,50
" Li_3N "	5,25	36,2	1,63	4,32

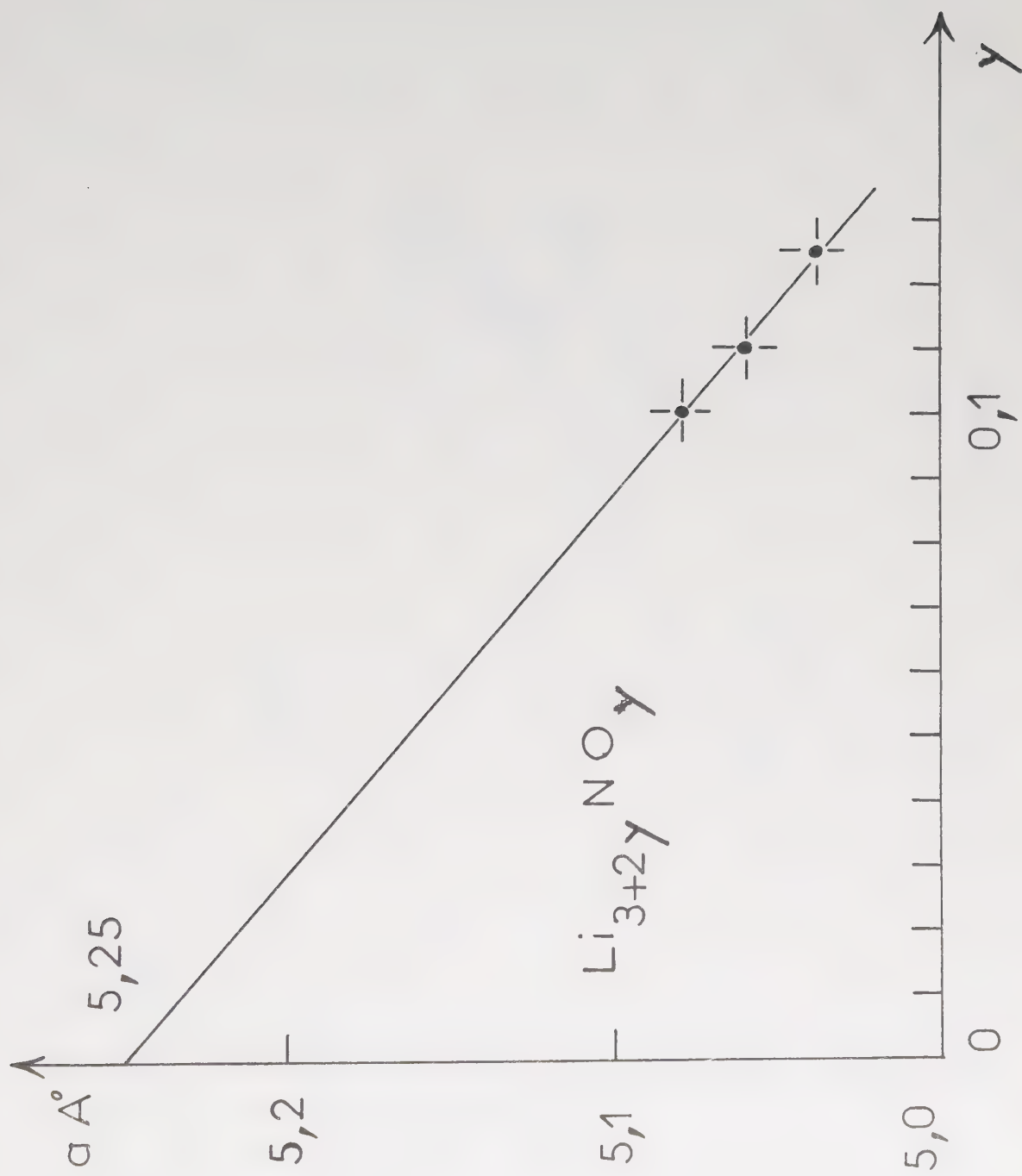
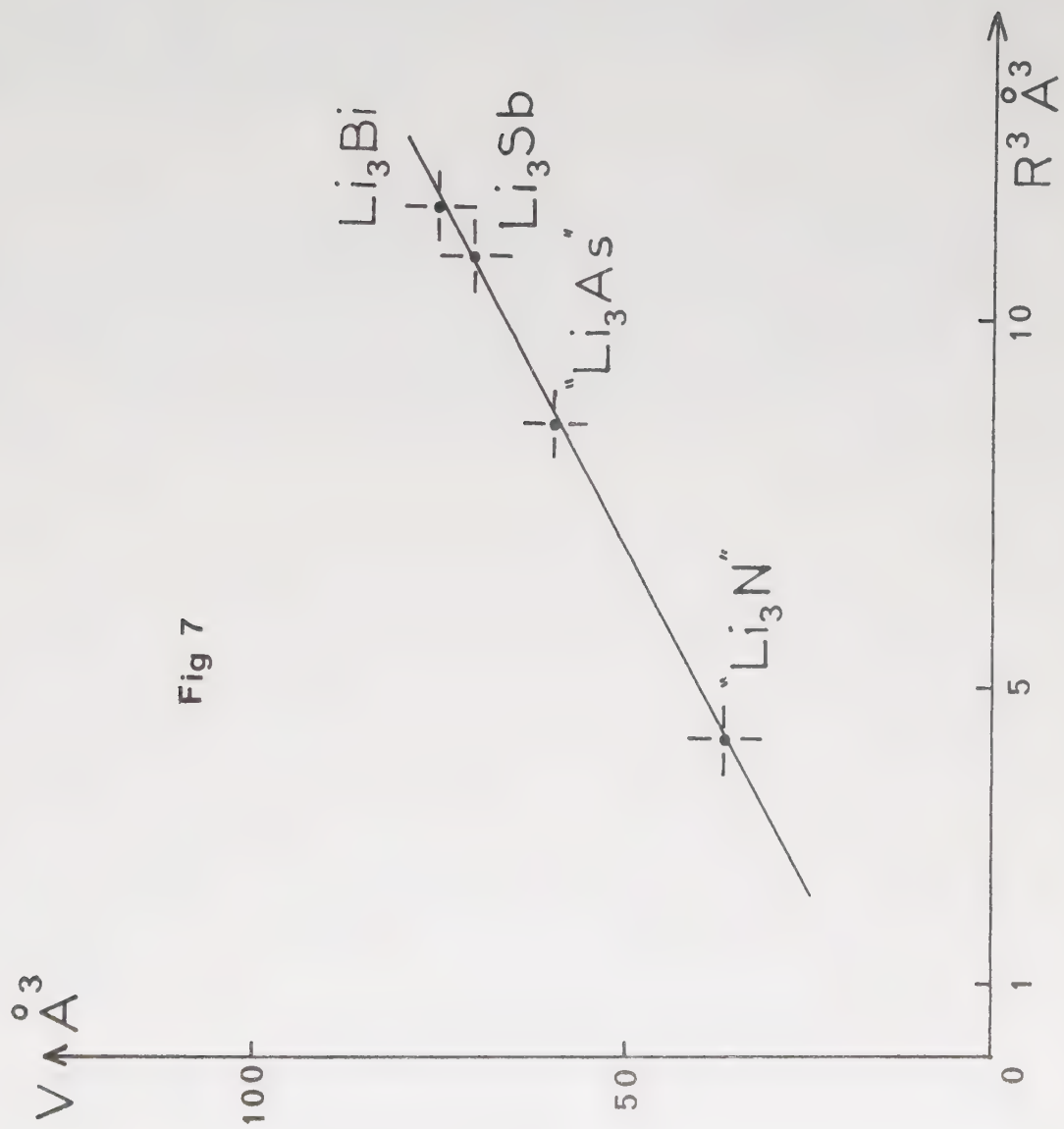


Fig 6



Li_3N , Li_3As , $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ purs présentent la symétrie hexagonale. La diminution de la polarisation dans Li_3N , obtenue en partie par apparition de lacunes octaédriques dans le réseau permet de retrouver la symétrie cubique. La symétrie cubique de $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ et Li_3Bi peut s'expliquer par la grosse taille des ions Sb^{3-} et Bi^{3-} qui sont peu polarisants. Mais peut-être aussi est-ce dû au fait que ces deux phases ne sont pas rigoureusement stoechiométriques.

Cette étude des oxynitrides traduit les modifications structurales enregistrées en présence de traces d'oxygène. L'introduction de faibles quantités d'oxyde dans les nitrures ternaires LiMN provoque le passage de structures complexes à des structures cubiques simples.

- III -

ETUDE DU SYSTEME STRONTIUM-AZOTE-HYDROGENE

Bibliographie

Alors que les nitrures Be_3N_2 , Mg_3N_2 et Ca_3N_2 sont des composés bien définis dont les structures sont bien établies, les connaissances sur les nitrures de strontium et baryum sont plus fragmentaires (15 à 22).

Les travaux les plus récents consacrés à la nitruration du strontium rendent compte de l'impossibilité d'obtenir le nitrure stoechiométrique Sr_3N_2 (23 à 27), quelles que soient les conditions expérimentales et les modes de préparation envisagés : décomposition thermique des azotures $\text{M}(\text{N}_3)_2$ (28, 29, 30), action de l'azote sur les métaux dissous dans du sodium liquide (31). Tous les résultats notés varient d'un auteur à l'autre mais présentent presque tous un point commun : teneur en azote déficitaire (8 - 8,5 %) par rapport à la valeur théorique (9,63 %).

HARTMANN en 1934, ARIYA et MARGRAVE en 1955 puis TOMLINSON en 1968 signalent l'existence d'autres types de composés binaires M_2N ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), SrN (19, 32, 33, 34). GAUDE dans sa thèse retrouve ces résultats et explique l'obtention habituelle des phases Sr_aN_b déficitaires en azote par l'existence d'une solution solide entre les 2 phases Sr_2N et SrN (35).

L'étude de l'hydrolyse du nitrure Sr_aN_b met en évidence des

quantités notables d'hydrazine et d'hydrogène présentes dans le dégagement gazeux. Le nitrure hydrolysé est exempt de métal libre ; il ne communique aucune coloration bleue à l'ammoniac liquide dans lequel on le met en suspension (35).

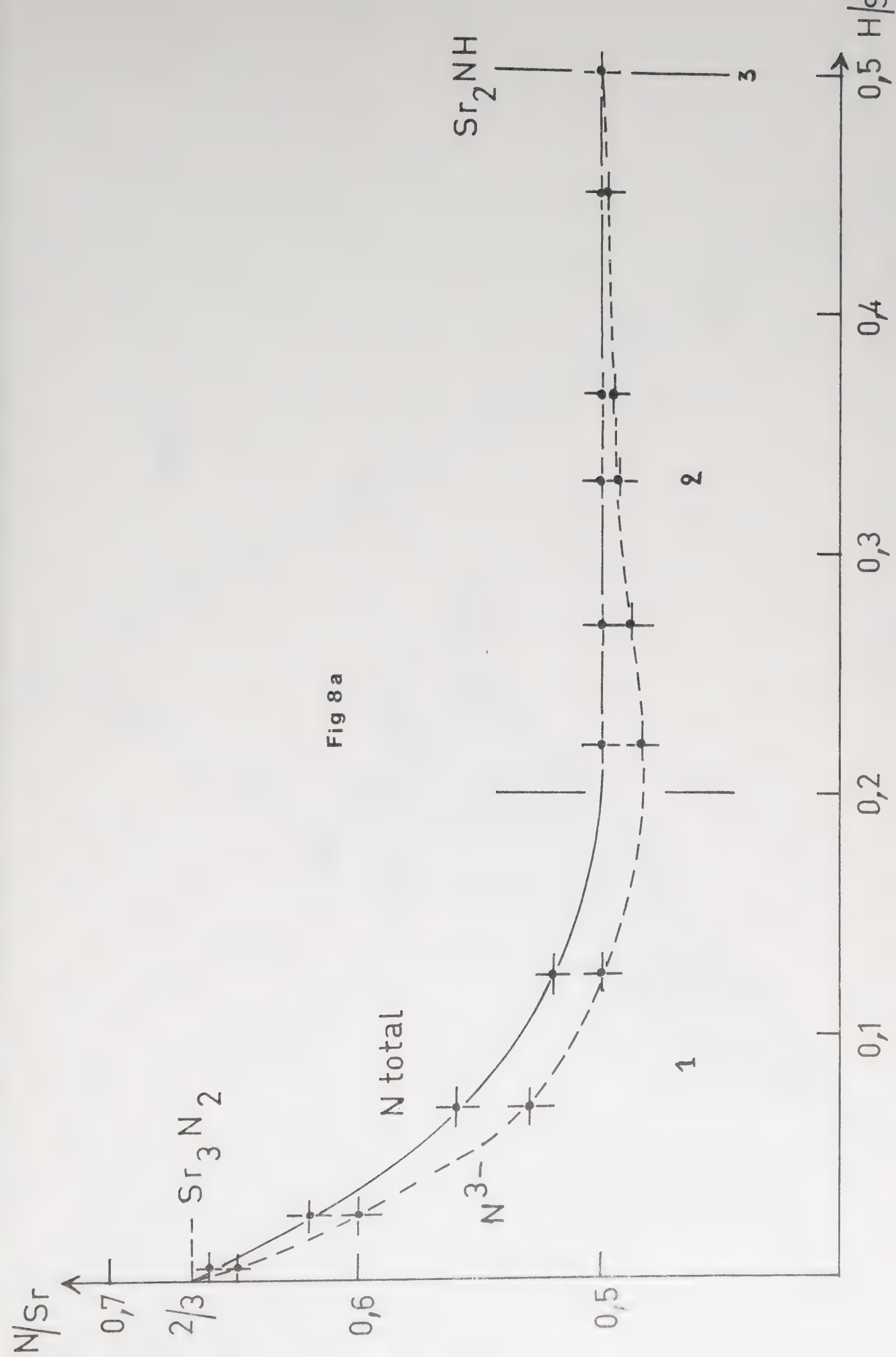
EMONS signale à côté de la phase Sr_3N_2 , dont il donne un diagramme de diffraction X très schématique, l'existence d'une variété jaune de "nitrure", combinaison du nitrure avec l'hydruure SrH_2 ; l'hydrogène est supposé provenir de la pyrolyse des traces d'huile dans laquelle le métal est conservé (24).

Il paraît étonnant que le nitrure ionique de rapport atomique $\text{N/Sr}=2/3$ n'existe pas, d'autant plus que le nitrure stoechiométrique Ba_3N_2 peut être obtenu pur (36). Deux études cinétiques admettent d'ailleurs l'existence de Sr_3N_2 (37, 38) et certains auteurs prétendent l'avoir obtenu pur (37, 24).

Nous avons cherché l'influence possible de l'hydrogène sur la nitruration du strontium. Ayant mis en évidence lors de l'analyse des phases nitrurées de teneurs en hydrogène importantes en proportions molaires, nous avons été amenés à envisager l'étude du système : strontium-azote-hydrogène.

L'étude de ce système Sr-N-H conduit à la formation de différentes phases ternaires définies ou non. La figure 8a représente les variations de la teneur en azote total (et azote ammoniacal) en fonction de la teneur en hydrogène. Cette courbe et le diagramme ternaire (fig. 8b) délimitent très nettement le domaine d'existence propre de trois groupes de phases

1. Phases non-stoechiométriques $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$
2. Phases intermédiaires non-stoechiométriques $\text{SrN}_{0,5}\text{H}_x$
($0,2 < x < 0,5$)
3. Phase définie Sr_2NH caractérisant un nouveau type de composé défini comme un hydruuronitrure de strontium



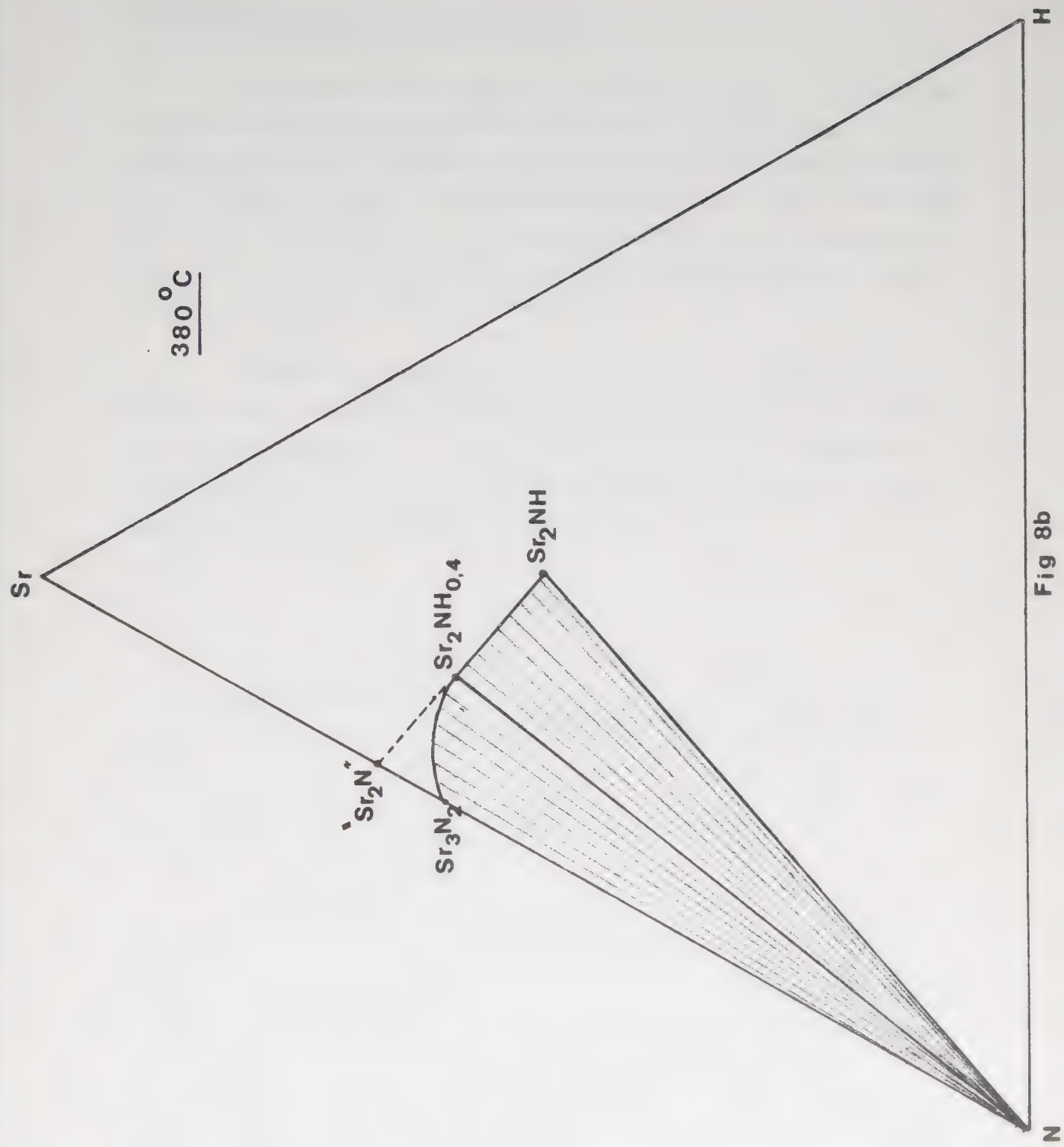


Fig 8b

A. Phases non-stoechiométriques $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$

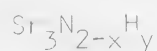
Ces phases sont obtenues par nitruration, dans des conditions de réaction variables, du strontium métallique habituellement livré sur le marché (Koch-Light, Schuchardt). La quasi-totalité de cet hydrogène se trouve dans le métal lui-même avant nitruration. Si les fiches d'analyse donnent des teneurs de l'ordre de 0,01 % (en masse), on constate que le métal recèle en fait des quantités d'hydrogène nettement supérieures, de l'ordre de 0,12 % - 0,13 %.

Ce métal réagit avec l'azote moléculaire dès 380°C avec formation d'une phase ternaire : strontium, azote, hydrogène. Les différentes phases sont préparées en faisant varier les conditions de température et en appliquant à certains échantillons du métal un traitement de déshydrogénation avant d'effectuer la nitruration.

Tableau 9

Phase	Composition	Azote + Hydrogène	% H en masse	Azote ammoniacal
1	$\text{SrN}_{0,5}\text{H}_{0,22}$	0,72	0,232	0,42
2	$\text{SrN}_{0,52}\text{H}_{0,125}$	0,645	0,131	0,50
3	$\text{SrN}_{0,56}\text{H}_{0,070}$	0,63	0,073	0,52 ₅
4	$\text{SrN}_{0,61}\text{H}_{0,030}$	0,64	0,031	-
5	$\text{SrN}_{0,62}\text{H}_{0,026}$	0,646	0,027	0,60
6	$\text{SrN}_{0,64}\text{H}_{0,013}$	0,653	0,013	-
7	$\text{SrN}_{0,66}\text{H}_{0,005}$	0,665	0,005	0,649

La somme (N+H) reste voisine de 2/3, le passage d'une phase à l'autre correspond à une substitution azote-hydrogène. Ces phases peuvent se formuler :



Les diagrammes de diffraction X de ces différentes phases restent pratiquement les mêmes. On observe seulement de petites variations sur la position et l'intensité de certaines raies faibles. Ces diagrammes sont identiques au cliché de diffraction donné par GAUDE dans sa thèse : ce travail présente une étude structurale approfondie, faite sur monocristaux, conduisant à l'indexation à partir d'une maille rhomboédrique de paramètres :

$$a = 7,246 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 30^{\circ}83$$

Tableau 10

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	l	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	hkl
6,90	m	6,89	111
3,44	f	3,447	222
3,17	FF	3,175	011
2,80	F	2,803	112
2,59	f	2,597	122
2,30	ff	2,299	333
2,21	f	2,212	223
2,04	ff	2,043	233
1,921	m	1,927	01 $\bar{1}$
1,850	ff	1,855	012
1,676	f	1,680	11 $\bar{1}$
1,642	m	1,647	002
1,637	ff	1,638	344
1,584	f	1,588	022



Les phases 2-3-5 sont obtenues par nitruration à température élevée (domaine allant de 730 à 900°C) du métal brut, celui-ci étant simplement décapé mécaniquement sous boîte à gants. Pour les phases 4-6-7 la nitruration se fait à la température la plus basse possible, c'est-à-dire au seuil de nitruration du métal (370-380°C) après traitement déshydrogénant de celui-ci. Un chauffage du métal sous vide suivi d'un nouveau décapage avant nitruration se révèle insuffisant pour atteindre un bon taux de nitruration (phase 4). Pour les phases 6 et 7, la déshydrogénation préalable du strontium est obtenue par chauffage sous argon à 380°C du bloc métallique, celui-ci étant enrobé dans du "nitrure technique" $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ préparé avec les échantillons 2-3-5.

Nous avons pu ainsi nous rapprocher du nitrure Sr_3N_2 : $\text{SrN}_{0,66}\text{H}_{0,005}$ dont la teneur en azote est de 9,60 % pour une teneur théorique de 9,63 %. L'efficacité de cette méthode de déshydrogénation, obtenue par la mise en contact du métal avec le nitrure technique, est bien mise en évidence par l'enrichissement en hydrogène de la gangue de nitrure (phase 1 : 0,23 % d'hydrogène).

La différence entre les teneurs en azote total et azote ammoniacal diminue avec la teneur en hydrogène des phases ternaires pour s'annuler à la limite. Cette différence est d'ailleurs compatible avec les teneurs en hydrazine, azote moléculaire et hydrogène déterminées par GAUDE lors de l'hydrolyse du strontium nitruré.

Ceci tend à montrer que le strontium ne fait pas exception dans la colonne II A, qu'il est susceptible de se combiner à l'azote sous forme d'un nitrure du type M_3N_2 mais que la préparation de ce nitrure est plus délicate que pour les autres métaux par suite de la présence d'hydrogène dans le métal de départ.

Autres essais de déshydrogénation

La purification du strontium par distillation sous vide ne semble pas apporter une solution efficace au problème de déshydrogénation ; la nitruration in-situ sur le métal distillé ne permet pas d'ob-

tenir la phase stoechiométrique Sr_3N_2 (35). Cette difficulté se retrouve avec le baryum : EYERS et WEISS, après analyse de baryum bi-distillé sous ultra-vide par spectrométrie de masse, montrent qu'il est impossible d'éliminer la totalité de l'hydrogène présent dans le métal essentiellement sous forme d'hydrure (39).

En dehors de l'emploi du nitrure de strontium comme piège à hydrogène, nous avons essayé d'autres nitrures pour obtenir la deshydrogénation totale du strontium :

- l'enrobage du métal dans du nitrure de lithium Li_3N s'est révélé inefficace en raison de la formation du nitrure ternaire " LiSrN "
- l'emploi du nitrure de calcium n'améliore pas la deshydrogénation. Des traitements sous argon à 500 , 600, 700°C durant des périodes d'autant plus courtes que la température est élevée, permettent d'obtenir un taux de nitruration de l'ordre de 8,5 - 9,5 %. Pour des chauffages à température supérieure à 700°C, la réaction totale entre Ca_3N_2 et le métal entraîne la formation d'une solution solide hydrogénée : $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_\text{Y}\text{N}_\text{Z}\text{H}_2$ de couleur vert sombre. Au point de vue structural, cette phase est isotype de celles décrites comme Ca_2N et Sr_2N (fig. 9) (35, 40). Son diagramme de diffraction s'indexe à partir d'une maille rhomboédrique de paramètres : $a = 6,92 \text{ \AA}$; $\alpha = 31^\circ$ (tableau 11). (*)

(*) La phase " Ca_2N " étudiée sur monocristal par KEVE et SKASPKI correspond très probablement, elle aussi, à une phase hydrogénée non stoechiométrique de formule $\text{Ca}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$. L'étude de la solution solide " $\text{Ca}_2\text{N}-\text{Sr}_2\text{N}$ " permettra peut-être d'isoler " Ca_2N " à la limite. En effet, la préparation des phases $\text{Ca}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ n'est pas facile. Les conditions d'obtention de traces d'hydrogène sur le nitrure pur Ca_3N_2 à des températures allant de 600 à 1000°C conduit à Ca_2NH . La réaction entre l'hydrure et Ca_3N_2 sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène, d'azote ou d'argon, donne le même résultat. Quelle que soit la composition initiale du mélange, le mélange final est toujours constitué par Ca_2NH et Ca_3N_2 .

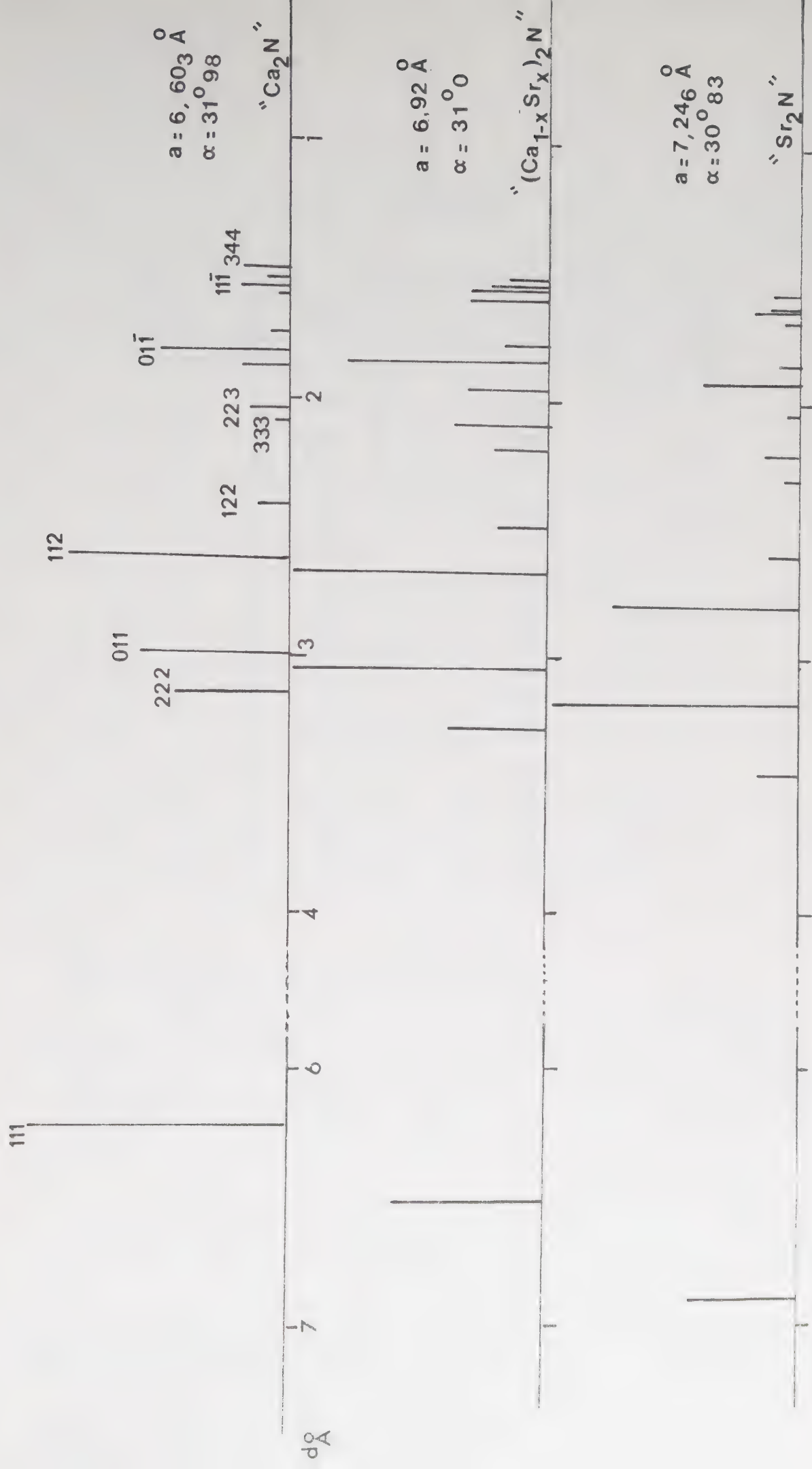


fig 9

Tableau 11

N°	d_{mes}	I	d_{calc}	hkl
1	6,55	F	6,580	111
2	3,29	m	3,290	222
3	3,05	FF	3,056	011
4	2,69	FF	2,694	112
5	2,49	f	2,493	122
6	2,193	f	2,193	333
7	2,115	m	2,120	223
8	1,960	f	1,957	233
9	1,855	F	1,855	01 $\bar{1}$
10	1,783	f	1,785	012
11	1,682	ff	1,682	334
12	1,610	m	1,603	11 $\bar{1}$
13	1,587	m	1,587	002
14	1,564	f	1,568	344
15	1,529	f	1,528	022
16	1,415	f	1,414	234

Comportement de $SrN_{0,66}H_{0,005}$ vis-à-vis de SrO

Les nitrures Ca_3N_2 , Mg_3N_2 ne réagissent pas avec CaO et MgO pour former des phases oxynitrures riches en azote (**). La phase $SrN_{0,66}H_{0,005}$, très proche de Sr_3N_2 pur, placée à 850°C sous atmosphère d'azote en présence de SrO, se comporte d'une manière identique puisqu'il n'y a pas formation d'oxynitrure.

Par contre, les phases $Sr_3N_{2-x}H_y$, plus riches en hydrogène, réagissent facilement avec SrO pour donner toute une série de phases

(**) Les seuls oxynitrures de calcium, décrits par BEVAN (41) et confirmés par STREIFF (21) correspondent à des phases riches en oxygène et pauvres en azote de paramètre voisin de celui de la chaux :

$a = 4,82$ à $4,84$ Å pour l'oxynitrure
 $a = 4,81$ Å pour CaO

DUPRE n'a pas trouvé d'oxynitrure de magnésium de ce type (42).

quaternaires riches en azote, cubiques et de composition variable suivant les conditions de préparation.

Ca_3N_2 , en présence d'hydrogène et de CaO , donne des résultats similaires. La réaction des nitrures M_3N_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) avec leur propre oxyde n'est donc possible qu'en présence d'un quatrième élément : l'hydrogène.

B. Phases intermédiaires $\text{SrN}_{0,5-x}\text{H}_x$ ($0,2 < x < 0,5$)

Elles correspondent au domaine n° 2 (fig. 8a) et présentent une teneur en azote minimum et constante, le titre en hydrogène augmentant d'une manière continue et progressive jusqu'à saturation.

Au point de vue bibliographique, LINKE et TAUBERT (43) signalent que de récents travaux leur ont permis d'isoler les phases $\text{MN}_{0,5}\text{H}_{0,4}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) par décomposition thermique de l'hydrazide correspondant $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_2)$ à 190°C sous décaline. Les phases ainsi obtenues ne sont pas cristallisées.

Pour notre part, les phases intermédiaires se préparent en plaçant les phases nitrurées $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ sous des pressions d'hydrogène croissantes, à une température de l'ordre de 600°C pendant une douzaine d'heures environ. L'hydrogène utilisé est exempt de toute trace d'eau et d'oxygène et provient de la décomposition thermique de l'hydruure de lithium LiH . On obtient ainsi toute une gamme de produits (tableau 12). Leur couleur passe du noir au vert puis au jaune d'or (Sr_2NH).

Tableau 12

	Composition	Couleur	Azote ammoniacal
1	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,44}$	noire	0,84
2	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,54}$	noire	
3	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,58}$	vert foncé	0,88
4	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,60}$	vert foncé	
5	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,66}$	vert olive	0,92
6	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,73}$	jaune vert	0,95
7	$\text{Sr}_2\text{NH}_{0,90}$	jaune d'or	0,97

Toutes ces poudres sont instables au contact de la vapeur d'eau atmosphérique et s'hydrolysent rapidement.

L'azote total et l'hydrogène, comme pour les phases $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$, se déterminent après oxydation du produit par l'oxyde de cuivre et évaluation manométrique des pressions d'azote moléculaire et de vapeur d'eau qui en résultent. La teneur en azote ammoniacal déterminée par le dosage habituel de Kjeldhal, représentée en pointillés sur la courbe n°8, est inférieure à celle en azote total. La différence correspond à un dégagement à l'hydrolyse d'une partie de l'azote sous forme d'azote moléculaire et d'hydrazine. Elle diminue au fur et à mesure que la teneur en hydrogène augmente. A la limite, cette différence s'annule, l'hydruromitrite Sr_2NH étant un composé ionique vrai puisque la totalité de l'azote se retrouve sous forme ammoniacale à l'hydrolyse.

L'étude radiocristallographique en montage Seemann-Bohlin (Co, K_α) ne permet pas de retrouver le diagramme de diffraction X caractéristique des phases $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ sauf pour la phase limite $\text{Sr}_2\text{NH}_{0,44}$. Chaque phase intermédiaire a son diagramme de diffraction propre. Cependant, à partir de la composition $\text{Sr}_2\text{NH}_{0,60}$ il existe entre les clichés enregist-

trés une grande analogie. L'augmentation de la teneur en hydrogène s'accompagne de l'exaltation d'une des raies de chaque doublet, et ceci au détriment de la seconde, pour donner à la limite les raies 222, 440 et 622 du diagramme de diffraction caractéristique de Sr_2NH (fig. 10).

C. Etude par spectrométrie infrarouge des phases nitrurées non-stoechiométriques

Les phases nitrurées réagissant avec la vapeur d'eau atmosphérique qui les hydrolyse, les échantillons utilisés pour les mesures d'absorption infrarouge sont préparés en boîte à gants aussi anhydre que possible. Les spectres sont établis à partir d'une suspension solide dans le nujol, placée entre deux lames d'iodure de césium ou de bromure de potassium. Le domaine étudié s'étend de 4000 à 600 cm^{-1} . Dans cet intervalle, les phases $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ ainsi que la phase limite $\text{Sr}_2\text{NH}_{0,44}$ donnent un spectre original caractérisé par un certain nombre de bandes : 725 , 770 , 965 , 1160 , 1575 cm^{-1} . On ne retrouve pas les bandes d'absorption caractéristiques de l'amidure ($3190 - 3260\text{ cm}^{-1}$) ou de l'imidure ($3135 - 3150\text{ cm}^{-1}$) (44) (fig. 11).

D. Phase définie Sr_2NH

Elle caractérise un nouveau type de composé : l'hydruronitrure de strontium. Il s'obtient par chauffage à 600°C sous pression suffisante d'hydrogène sec et désoxygéné. Sr_2NH est un des composés appartenant à la série des hydruronitrures ioniques que nous étudierons dans le chapitre suivant.

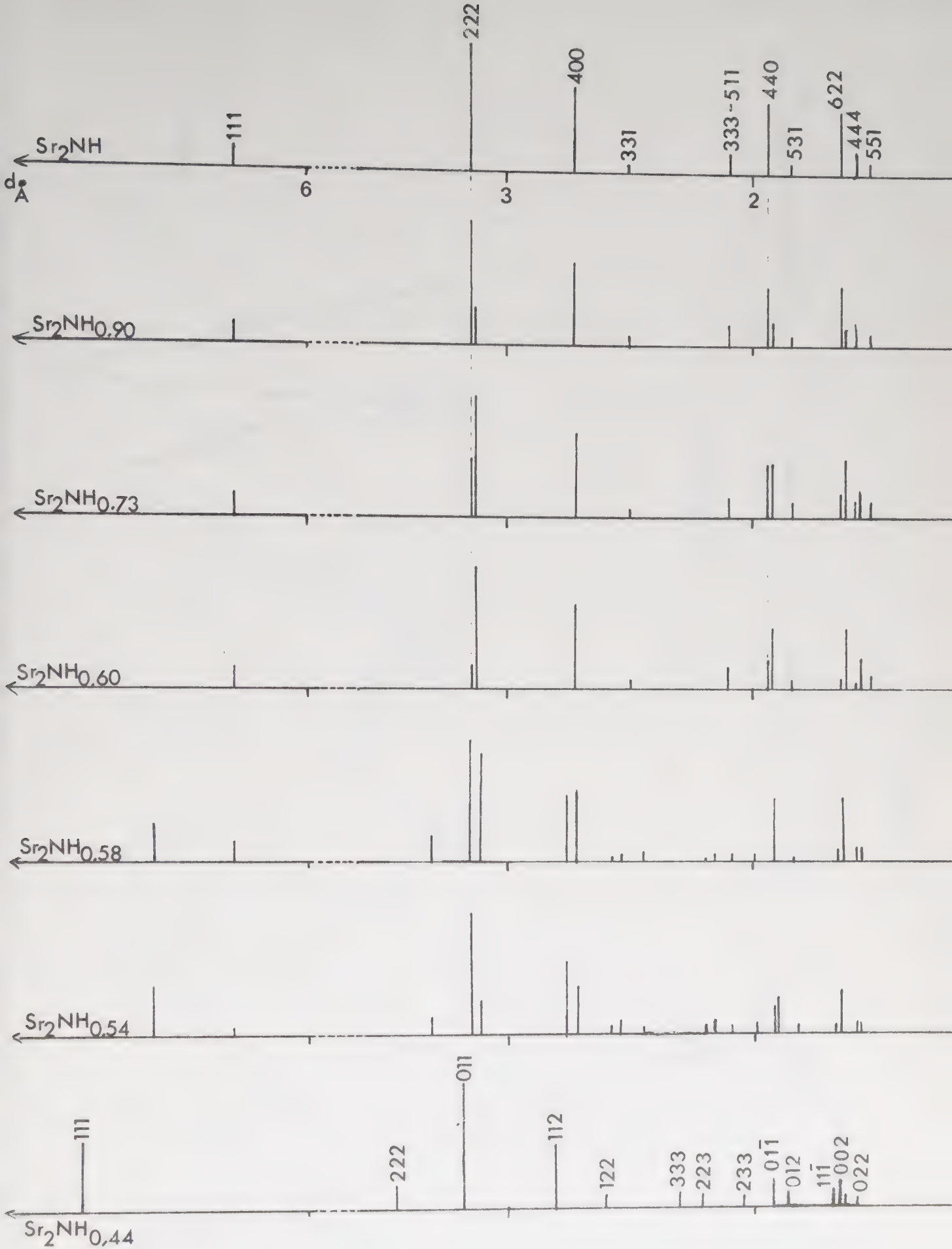


Fig 10

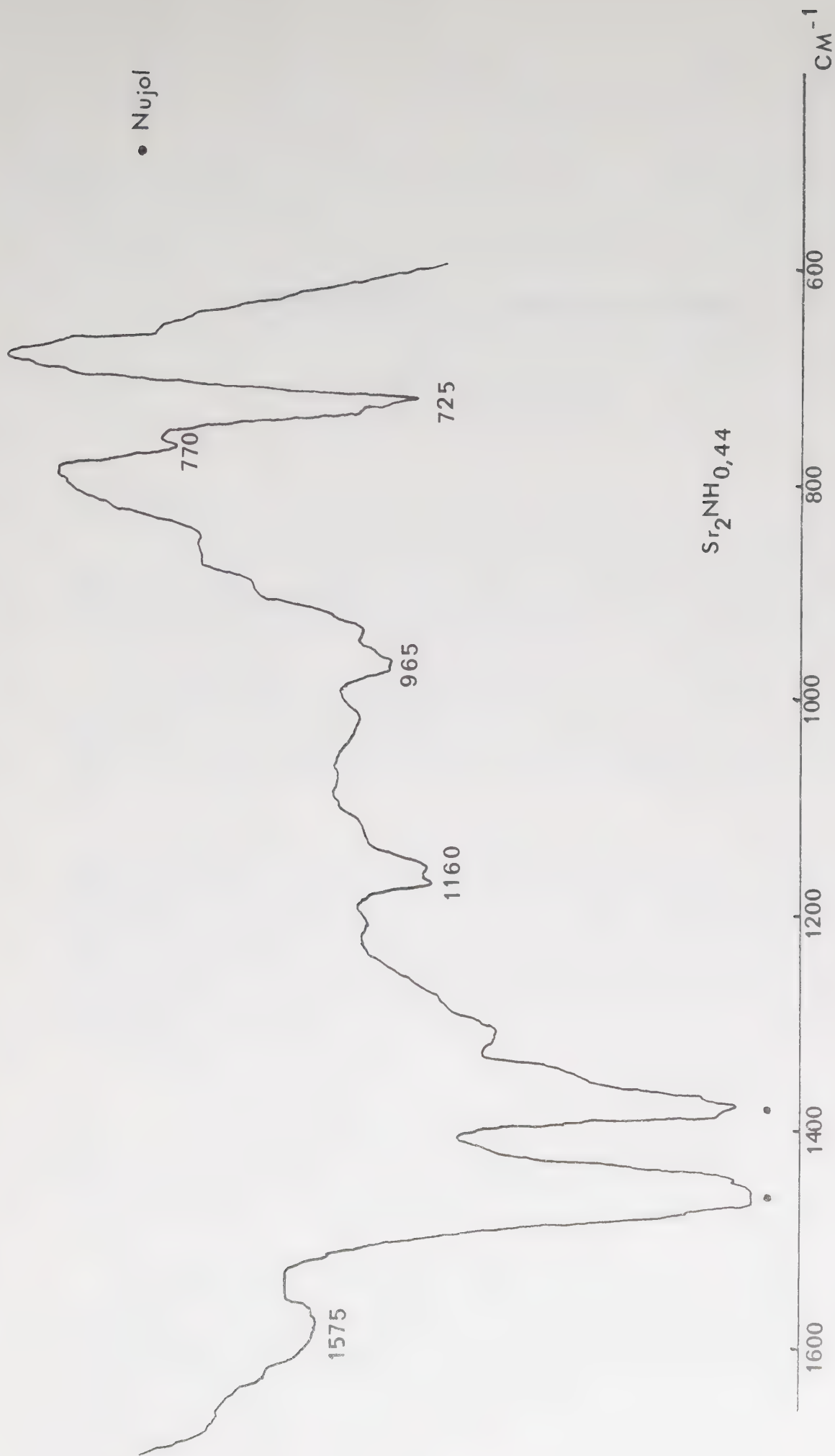
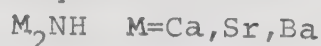
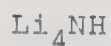


Fig 11

- IV -

HYDRURONITRURES A CARACTERE IONIQUE



L'étude du système Sr-N-H a mis en évidence la présence constante d'hydrogène dans des composés décrits comme du nitrure de strontium. La saturation par l'hydrogène conduit à un composé défini Sr_2NH .

Nous avons cherché à généraliser ce type de composé en remplaçant le strontium par le magnésium, le calcium et le baryum. Les essais ont été infructueux pour Mg mais nous avons pu préparer Ca_2NH et Ba_2NH .

Actuellement, les seuls composés associant en une combinaison ternaire définie un métal II A simultanément à l'azote et à un autre élément non-métallique sont les nitrohalogénures de formule M_2NX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) préparés par GALY, EHRLICH et EMONS (45, 46, 24). Par analogie avec cette série de nitrohalogénures, nous pouvons définir ces composés M_2NH comme des hydruronitrures résultant du remplacement de l'halogène par l'hydrogène.

LINKE et TAUBERT qui signalent l'existence de phases $\text{MN}_{0,5}\text{H}_{0,4}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) obtenues par décomposition thermique à 190°C sous décaline des hydrazides $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_2)$ soupçonnent l'existence d'hydruronitrures de strontium et de baryum analogues aux composés M_2NX (43).

Etant donné les analogies entre les composés du lithium et les composés des alcalino-terreux lourds, l'existence d'un hydruronitrure de lithium était à envisager. Nous avons ainsi préparé le composé défini

Li_4NH .

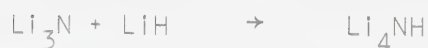
A. Modes de préparation

Trois modes de préparation sont utilisés :

1. Action directe de l'hydrogène exempt de traces d'eau et d'oxygène sur les nitrures et les métaux nitrurés : Li_3N , Ca_3N_2 , $\text{Sr}_{3-x}\text{N}_{2-x}\text{H}_y$, $\text{Ba}_3\text{N}_{2-x}$. Cet hydrogène est obtenu par décomposition thermique, sous vide poussé, d'hydruure de lithium. Les pressions d'hydrogène utilisées sont de l'ordre de quelques centimètres de mercure. La poudre de départ est placée dans une nacelle en tantale elle-même située à l'intérieur d'un réacteur de silice ou de pyrex. La réaction est totale en une douzaine d'heures et conduit à des produits bien cristallisés pour des chauffages à 500°C dans le cas du lithium, $500-700^\circ\text{C}$ dans le cas du strontium et du baryum, et $700-850^\circ\text{C}$ pour le calcium.

2. Action directe dans les mêmes conditions de température d'un mélange azote - hydrogène sur le métal. L'azote utilisé, sec et désoxygéné, provient de la décomposition thermique de l'azoture de sodium NaN_3 . Ce procédé, utilisé pour la préparation de Ba_2NH , présente l'avantage d'éviter tout d'abord le passage par le nitrure binaire $\text{Ba}_3\text{N}_{2-x}$ assez mal défini, et ensuite toute oxydation parasite certainement due aux passages et broyages répétés sous boîte à gants.

3. Réaction nitrure-hydruure sous vide



Cette réaction se fait en ampoule de pyrex ou de silice scellée sous vide, le mélange des deux poudres étant placé dans un creuset en tantale. Nous travaillons à 500°C pour préparer Li_4NH et $900-1000^\circ\text{C}$ pour obtenir

Ca_2NH .

Pour un rapport moléculaire nitrure-hydrure égal à 1, on retrouve après chauffage la seule phase hydruronitrure présente sur les clichés de diffraction X. Ce mode de préparation qui permet de travailler sous vide et à volume réduit présente l'avantage d'éviter toute oxydation parasite. Il ne peut cependant être appliqué dans le cas du strontium et du baryum, les nitrures binaires de départ étant très difficiles à obtenir sous forme stoechiométrique M_3N_2 .

B. Caractère totalement ionique des hydruronitrures

Les hydruronitrures de lithium, calcium, strontium et baryum se présentent comme des poudres de couleur respectivement beige clair, ocre, jaune d'or et brun-noir. Elles sont sensibles à la vapeur d'eau atmosphérique qui les hydrolyse très rapidement, d'où leur manipulation en boîte à gants.

La formule de ces composés est vérifiée par dosage de l'azote total et de l'hydrogène. Les résultats confirment les formules Li_4NH ou M_2NH ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) attribuées à ces composés.

Tableau 13

	% théoriques (mes.)		% trouvés		
	N	H	N _{total}	N _{ammon.}	H
Li_4NH	32,740	2,338	32,66	32,68	2,34
Ca_2NH	14,712	1,051	14,75	14,72	1,05
Sr_2NH	7,352	0,526	7,38	7,48	0,54
Ba_2NH	4,833	0,345	4,93	4,90	0,34

Le dosage par hydrolyse (Kjeldhal) convertit intégralement l'azote en azote ammoniacal, ce qui confirme le caractère totalement ionique de ces composés.

Les spectres d'absorption infrarouge des hydruronitrures ne présentent aucune bande dans l'intervalle $4000-600\text{ cm}^{-1}$. On ne retrouve pas les bandes d'absorption caractéristiques de l'amidure ou de l'imidure. Les hydruronitrures se différencient donc totalement des amidures et des imidures. L'azote et l'hydrogène se trouvent exclusivement sous la forme d'anions N^{3-} et H^{-} .

C. Structure des hydruronitrures

Tableau 14

	Li_4NH	Ca_2NH	Sr_2NH	Ba_2NH
Couleur	beige clair	ocre	jaune d'or	brun noir
$d_{\text{mes}}^{+0,05}$	1,20	2,48	3,90	4,75
structure	$a = 9,87 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 9,70 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$a = 10,13 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$a = 10,90 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$a = 5,86 \overset{\circ}{\text{\AA}}$
Z	16	16	16	2
$d_{\text{calculé}}$	1,20	2,44	3,90	4,78

N'ayant jamais obtenu de monocristaux d'hydruronitrure, même lors de recuits prolongés en ampoule scellée sous vide, la structure des hydruronitrures est établie à partir des diagrammes de diffraction X des poudres.

L'étude radiocristallographique, en montage Seemann-Bohlin ($\text{K}\alpha, \text{Co}$) ou Debye-Scherer ($\text{K}\alpha, \text{Cu}$) révèle pour les trois composés M_2NH

(M=Ca,Sr,Ba) une symétrie cubique type NaCl. Li_4NH présente la symétrie quadratique dérivant d'une déformation de la symétrie cubique antifuorine :

$$a = 9,87 \text{ \AA}$$

$$c = 9,70 \text{ \AA}$$

Il n'est pas étonnant que Li_4NH ne cristallise pas dans le système cubique comme ses homologues alcalino-terreux : la petite taille du cation Li^+ provoque une distorsion de l'empilement des anions dans la maille.

Tableau 15



N°	d_{mes} (Å)	hkl	d_{calc} (Å)	l_{obs}
1	4,39	201	4,398	FF
2	2,84	222	2,833	FF
3	2,74	320	2,737	f
4	2,14	412	2,146	m
5	2,016	422	2,010	m
6	1,897	511	1,898	ff
7	1,839	520	1,833	f
8	1,826	{502} 432	1,828	m
9	1,745	440	1,745	F
10	1,730	404	1,730	m
11	1,632	424	1,632	ff
12	1,497	533	1,499	f
13	1,482	622	1,485	f
14	1,474	630	1,471	ff
15	1,466	226	1,466	f
16	1,363	604	1,361	f
17	1,346	614	1,348	f

Ca_2NH et Sr_2NH sont isotypes et cristallisent dans le système cubique avec des paramètres respectifs de 10,13 et 10,90 Å. Ba_2NH cristallise dans la même symétrie cubique avec un paramètre de 5,86 Å. Son dia-

gramme de diffraction X, contrairement au cas de Ca_2NH et Sr_2NH , ne présente pas de raies supplémentaires (111, 331, ..., par exemple) caractérisant un ordre anionique entre les azote et les hydrogène. La valeur moitié du paramètre de Ba_2NH caractérise une répartition statistique et non ordonnée des anions (fig. 12). Nous n'avons jamais pu obtenir la phase Ba_2NH ordonnée isotype de Ca_2NH et Sr_2NH même en prenant le maximum de précautions vis-à-vis des oxydations parasites lors de la préparation de l'hydruronitrure. L'action directe et "in-situ" d'un mélange azote-hydrogène parfaitement desséché et désoxygéné sur du baryum métal distillé (sous vide dynamique à 700-750°C) donne la phase désordonnée. Comme l'introduction de très faibles quantités d'oxygène dans le réseau de Ca_2NH ou Sr_2NH entraîne le passage ordre-désordre pour les anions, il ne nous est pas possible d'être totalement affirmatifs sur le degré de pureté de Ba_2NH ainsi préparé, l'hydruronitrure pouvant être très légèrement oxydé ; le baryum étant évidemment le métal II A le plus facilement oxydable. Cependant, plusieurs arguments permettent de penser que l'hydruronitrure préparé est pur. Les dosages de la phase désordonnée correspondent bien à la formule Ba_2NH , alors que la stoechiométrie des phases quaternaires de Ca et Sr, pauvres en oxygène, s'écarte notablement de celle de l'hydruronitrure pur. Le spectre infrarouge de Ba_2NH ne donne aucune des bandes caractéristiques des phases oxydées. La répartition statistique des anions dans Ba_2NH peut être reliée à la grosse taille du cation Ba^{2+} .

Etude structurale de Ba_2NH

Ba_2NH cristallise avec un paramètre de $5,86 \text{ \AA}$. La densité expérimentale ($d_{\text{exp}} = 4,75$) est en accord satisfaisant avec la densité calculée ($d_{\text{calc}} = 4,78$) pour $Z=2$. La maille élémentaire contient donc 4 cations Ba^{2+} , 2 anions N^{3-} et 2 anions H^- .

Le groupe spatial est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$:

4 Ba en 4 a)	000	0 1/2 1/2	1/2 0 1/2	1/2 1/2 0
2 N + 2 H en 4 b)	1/2 00	0 1/2 0	0 0 1/2	1/2 1/2 1/2

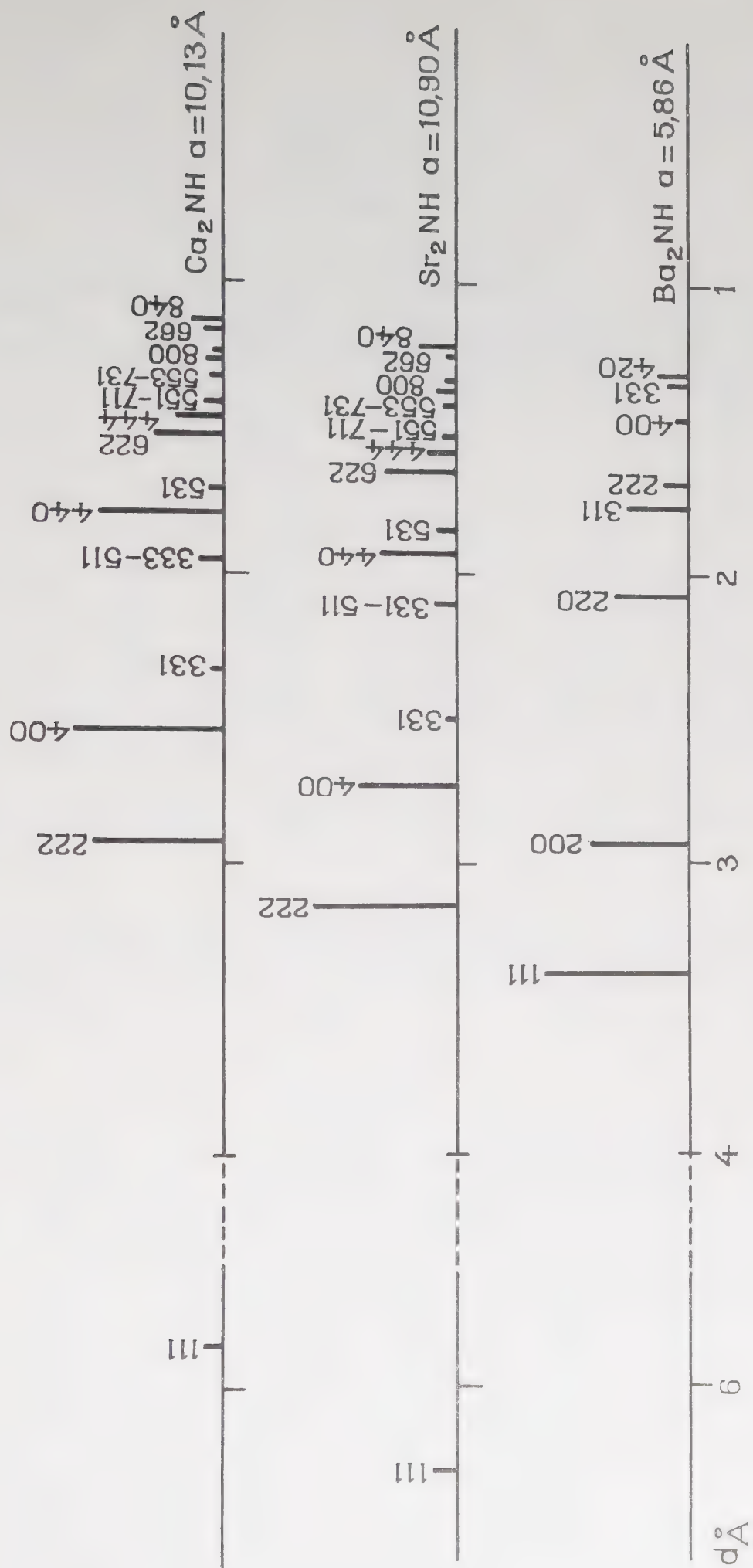


Fig 12

Tableau 16



N°	hkl	d _{mes} (Å)	d _{calc} (Å)	I _{obs}	I _{calc}
1	111	3,37	3,38	1000	1000
2	200	2,92	2,93	670	684
3	220	2,070	2,072	518	435
4	311	1,767	1,767	388	375
5	222	1,689	1,690	184	140
6	400	1,464	1,464	87	60
7	331	1,346	1,344	122	136
8	420	1,311	1,310	168	161
9	422	1,197	1,196	113	113
10	511	1,129	1,129	79	73

Intensités observées et intensités calculées sont en bon accord (fig. 13).

Le tableau 17 rassemble les facteurs de structure observés et calculés pour les différents plans hkl compatibles avec le groupe spatial.

Tableau 17

N°	hkl	K F _{obs}	F _{calc}
1	111	13,7	14,4
2	200	15,1	16,0
3	220	13,8	13,3
4	311	10,3	10,5
5	222	12,8	11,6
6	400	12,0	10,4
7	331	7,8	8,6
8	420	9,4	9,7
9	422	8,5	8,9
10	511	7,4	7,5

R= 0,06

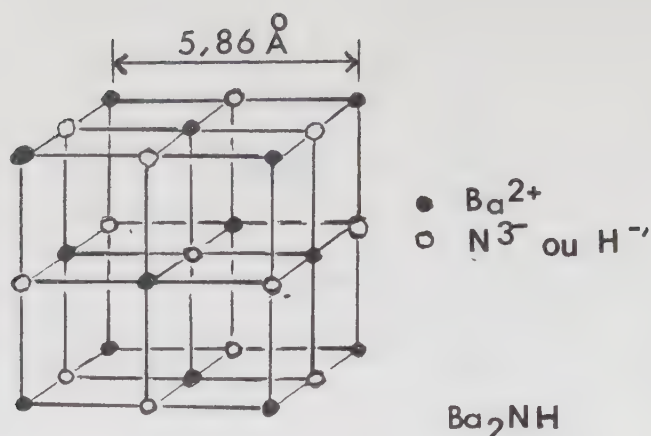


Fig. 14

La distance moyenne Ba-X (X=N ou H) égale à $2,93 \text{ \AA}$ est inférieure à la valeur moyenne de la somme des rayons ioniques

$$r_{\text{Ba}^{2+}} + \frac{r_{\text{N}^{3-}} + r_{\text{H}^{-}}}{2} = 3,02 \text{ \AA}$$

$$(r_{\text{Ba}^{++}} = 1,39 \text{ \AA}, \quad r_{\text{N}^{3-}} = 1,71 \text{ \AA}, \quad r_{\text{H}^{-}} = 1,54 \text{ \AA}).$$

Cette distance de $2,93 \text{ \AA}$ est supérieure à la distance anion-cation dans le fluoronitrure Ba_2NF égale à $2,84_5 \text{ \AA}$. La différence de taille entre H^{-} et F^{-} explique ce résultat. La distance intermétallique Ba-Ba est de $4,14 \text{ \AA}$.

Etude structurale de Ca_2NH et Sr_2NH

Ca_2NH et Sr_2NH présentent la symétrie cubique type NaCl avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote sur les sites anioniques. La maille élémentaire se compose de 16 motifs M_2NH .

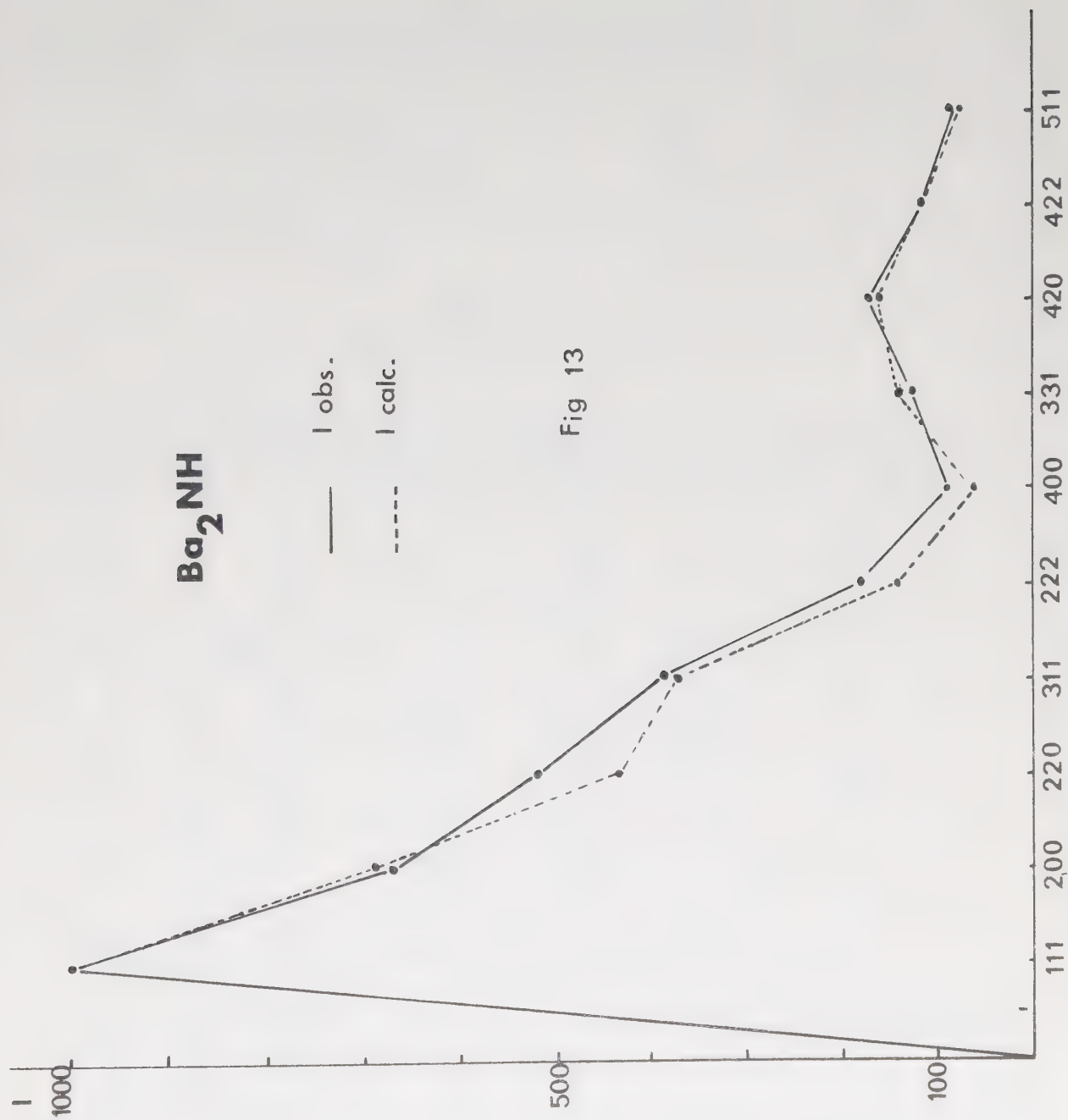
Le groupe spatial est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$

position équivalentes $000, \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

Ba_2NH

— I obs.
- - - I calc.

Fig 13



— 32 M (Ca ou Sr) en 32 e)

x, x, x — $x, 1/4-x, 1/4-x$ — $1/4-x, x, 1/4-x$ —
 $1/4-x, 1/4-x, x$ — $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$ — $\bar{x}, 3/4+x, 3/4+x$ —
 $3/4+x, \bar{x}, 3/4+x$ — $3/4+x, 3/4+x, \bar{x}$

— 16 N en 16d) $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ — $1/2 \ 1/4 \ 1/4$ — $1/4 \ 1/2 \ 1/4$
 $1/4 \ 1/4 \ 1/2$

— 16 H en 16a) 000 — $0 \ 1/4 \ 1/4$ — $1/4 \ 0 \ 1/4$ — $1/4 \ 1/4 \ 0$

Tableau 18
 Ca_2NH $a = 10,13 \text{ \AA}$

N°	hkl	d_{mes}° (Å)	d_{calc}° (Å)	I_{obs}	I_{calc}
1	111	5,84	5,85	90	6
2	222	2,926	2,925	820	813
3	400	2,531	2,530	1000	1000
4	331	2,324	2,325	25	57
5	333-511	1,950	1,950	98	25
6	440	1,789	1,792	746	618
7	531	1,712	1,713	20	1
8	622	1,526	1,528	415	307
9	444	1,462	1,462	254	182
10	551-711	1,417	1,418	57	24
11	553-731	1,318	1,319	57	34
12	800	1,264	1,266	107	74
13	733	1,238	1,238	20	22
14	662	1,163	1,162	118	106
15	840	1,132	1,133	185	200
16	911-753	1,113	1,112	20	13
17	931	1,062	1,062	10	3
18	844	1,034	1,034	123	157

Tableau 19
 Sr_2NH $a = 10,90 \text{ \AA}$

N°	hkl	d_{mes} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}
1	111	6,29	6,29	83	11
2	222	3,145	3,145	1000	1000
3	400	2,727	2,724	683	803
4	331	2,496	2,500	20	58
5	333-511	2,095	2,096	100	68
6	440	1,921	1,925	532	531
7	531	1,837	1,841	42	6
8	622	1,641	1,642	470	410
9	444	1,570	1,572	196	169
10	551-711	1,524	1,525	79	45
11	553-731	1,419	1,418	72	57
12	800	1,361	1,362	104	73
13	733	1,332	1,331	16	38
14	662	1,250	1,250	189	150
15	840	1,218	1,218	205	190
16	911-753	1,195	1,196	16	23
17	931	1,143	1,143	16	10
18	844	1,113	1,112	147	142

Dans Ba_2NH , tous les ions se placent dans les sites idéaux. Pour Ca_2NH et Sr_2NH , les calculs d'intensité effectués en plaçant les cations M^{2+} rigoureusement sur les sites octaédriques donnent au facteur résiduel R une valeur bien trop grande pour que le modèle idéal puisse être accepté. L'affinement, effectué en s'écartant progressivement de la valeur théorique $x = 0,25$, permet d'obtenir pour R une valeur minimale avec $x = 0,243$ dans le cas de Ca_2NH et $x = 0,241$ dans le cas de Sr_2NH .

Tableau 20

	x	R
Ca ₂ NH	0,250	0,44
	0,243	0,13 ₉
Sr ₂ NH	0,250	0,34
	0,241	0,11 ₂

Intensités calculées et mesurées concordent bien (fig. 15-16).

Le tableau 21 représente les facteurs de structure observés et calculés des 22 réflexions considérées pour calculer R.

Tableau 21

hkl	Ca ₂ NH		Sr ₂ NH	
	K F _{obs}	F _{calc}	K F _{obs}	F _{calc}
111	5,0	1,5	11,1	4,2
222	32,1	36,0	78,9	84,5
400	48,1	54,2	89,6	102,3
331	4,2	7,1	8,4	15,2
511	6,0	4,0	16,4	14,6
333	14,2	10,0	28,4	23,8
440	44,2	45,2	83,7	88,2
531	3,7	0,6	12,5	4,8
622	28,0	27,4	67,5	66,4
444	40,3	38,6	80,0	78,0
711	8,7	5,1	15,3	12,3
551	7,2	6,3	26,2	20,9
553	4,5	3,1	11,8	11,7
731	7,9	7,3	20,6	19,1
800	35,8	33,4	79,3	70,4
733	8,4	9,4	16,0	26,0
662	20,4	21,8	58,8	55,4
840	26,1	30,6	63,0	64,0
911	5,5	5,3	12,7	18,2
753	4,7	4,0	9,0	9,3
931	4,3	2,8	13,1	11,1
844	22,2	28,3	57,4	59,6
	x = 0,243		x = 0,241	

Description de la structure

La maille élémentaire est représentée sur la figure 17a, les ions métalliques étant placés pour plus de commodité de représentations sur les sites idéaux. En fait, les cations M^{2+} se déplacent vers les hydrogène et s'éloignent des azote, d'où une légère distorsion de la maille (fig. 19 a-b). Les distances réelles M-H égales à 2,46₃ et 2,62₉ Å pour Ca_2NH et Sr_2NH sont plus courtes que les distances théoriques calculées à partir de la maille idéale (2,63₂ et 2,72₅ Å). Leur valeur se rapproche de la distance moyenne M-H observée dans les hydrures MH_2 (2,40 Å pour CaH_2 et 2,56 Å pour SrH_2 (47, 48)). Les longueurs des liaisons M-N sont respectivement 2,60₅ Å et 2,82₅ pour Ca_2NH et Sr_2NH . Elles sont supérieures à celles trouvées dans les fluoronitrures : 2,46₈ et 2,69 Å, ce qui s'explique facilement par la différence de taille de l'ion hydrure et de l'ion fluorure. La distance Ca-N dans l'hydruronitrure est supérieure à celle trouvée dans le nitrure de calcium cubique (2,46 Å) par LAURENT et LANG (17). Elle est comparable à la distance anion-cation évaluée dans l'imidure $CaNH$ (2,58 Å) (49). Ceci n'est pas étonnant, $CaNH$ cristallisant lui aussi dans la symétrie cubique type NaCl d'où la même coordinnence 6.

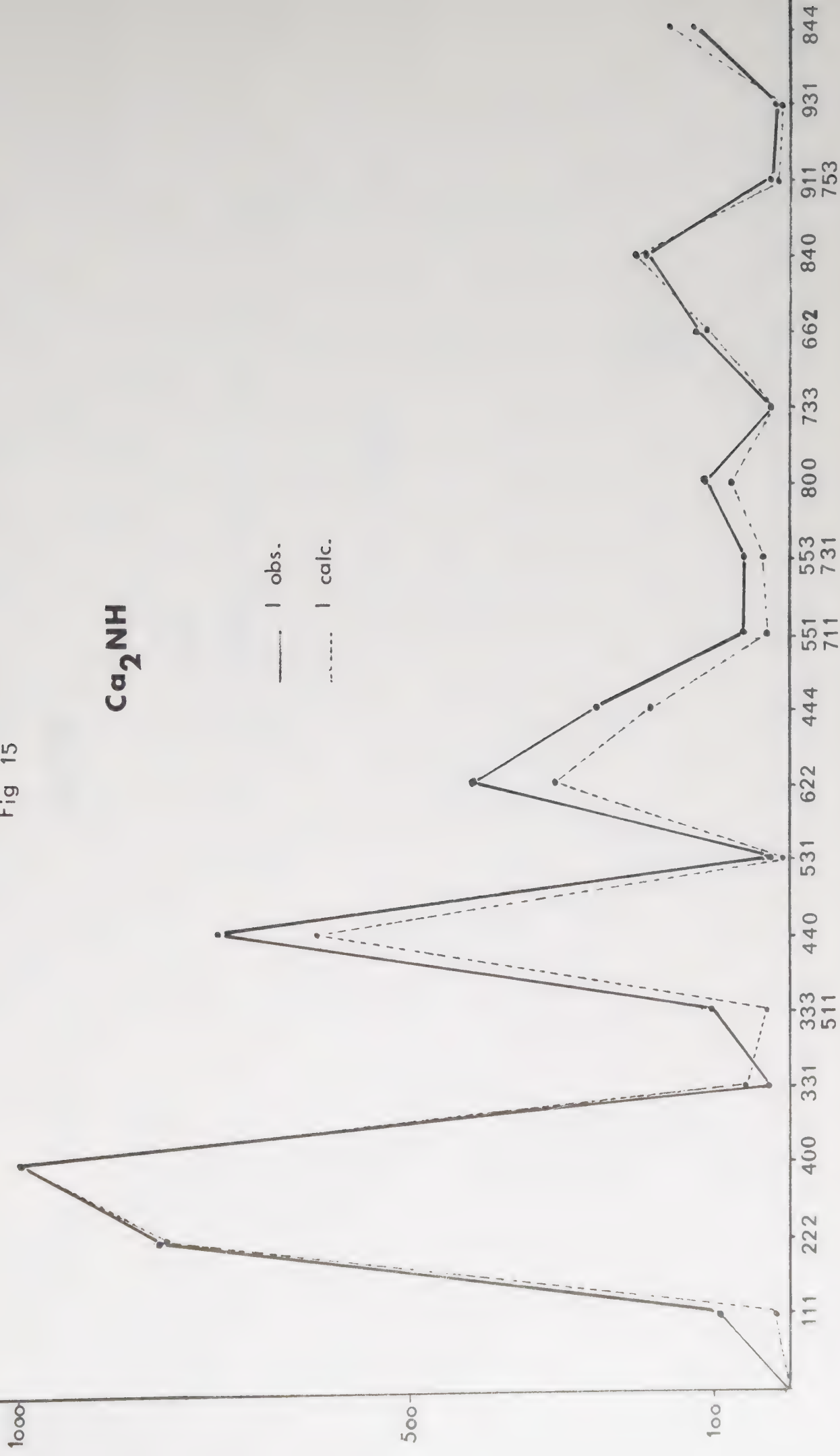
Hydrogène et azote forment chacun un enchaînement de tétraèdres ayant toujours un sommet en commun (fig. 17 b).

Nous avons entrepris l'étude de la résonance protonique des hydruronitrures Ca_2NH et Sr_2NH . La mesure du "Free Induction Decay" ("libre décroissance de la magnétisation") par la méthode d'écho de spin nous a permis d'évaluer le second moment, donc la largeur de raie de la courbe d'absorption (fig. 18a - 18b) (50). Le spectre enregistré pour Ca_2NH présente une raie large typique du solide caractérisant le réseau cristallin rigide à température ambiante. En revanche, dans le cas de Sr_2NH , la trop faible largeur de raie indique une diffusion de l'hydrogène dans la maille. En diminuant la température, la raie s'élargit pour donner à 140°K le spectre du réseau rigide. Dans ces conditions, le second moment de la courbe d'absorption est de 3,2 et 2,2 G^2 pour Ca_2NH et Sr_2NH .

Fig 15

Ca_2NH

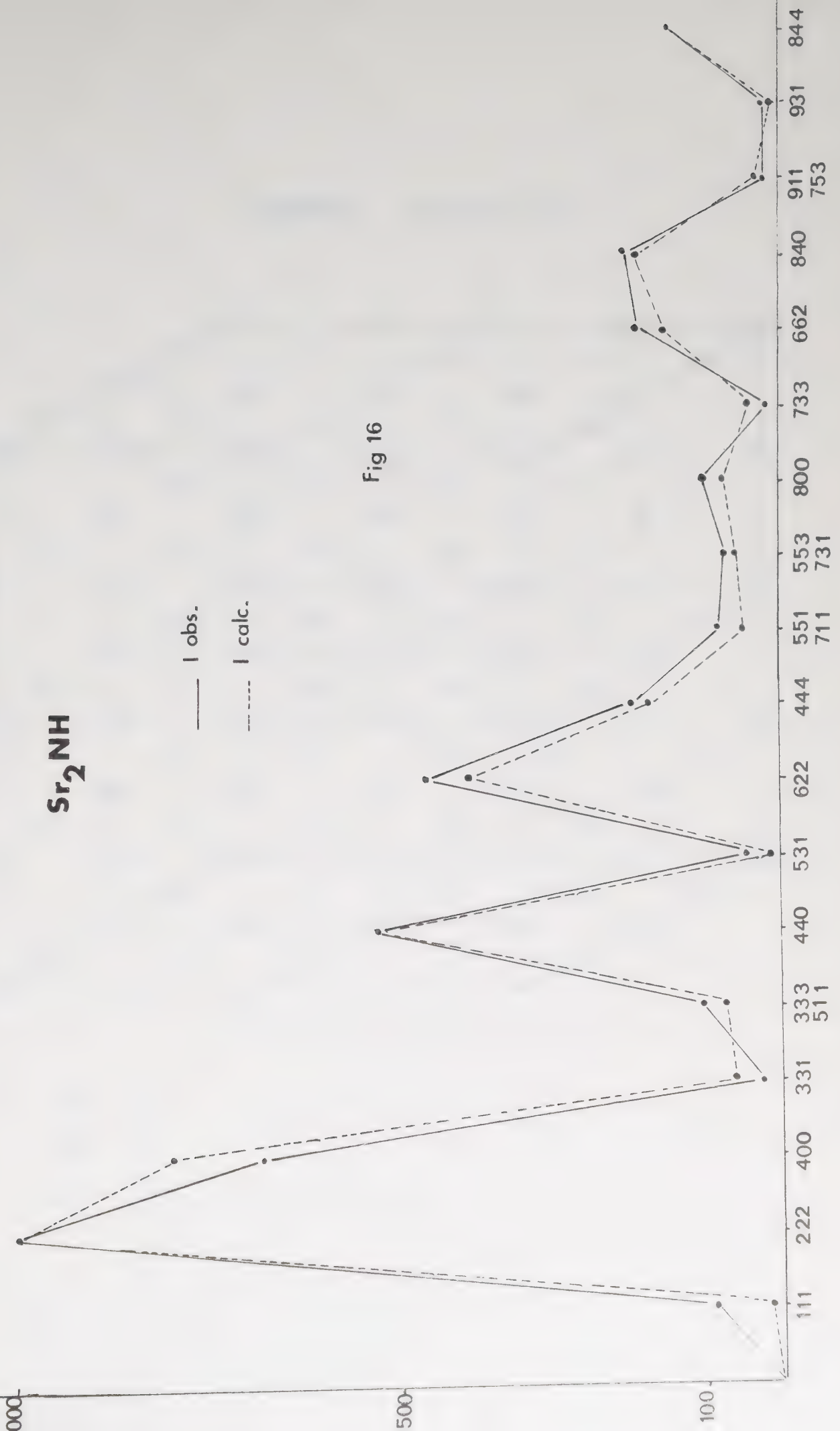
— | obs.
- - - | calc.

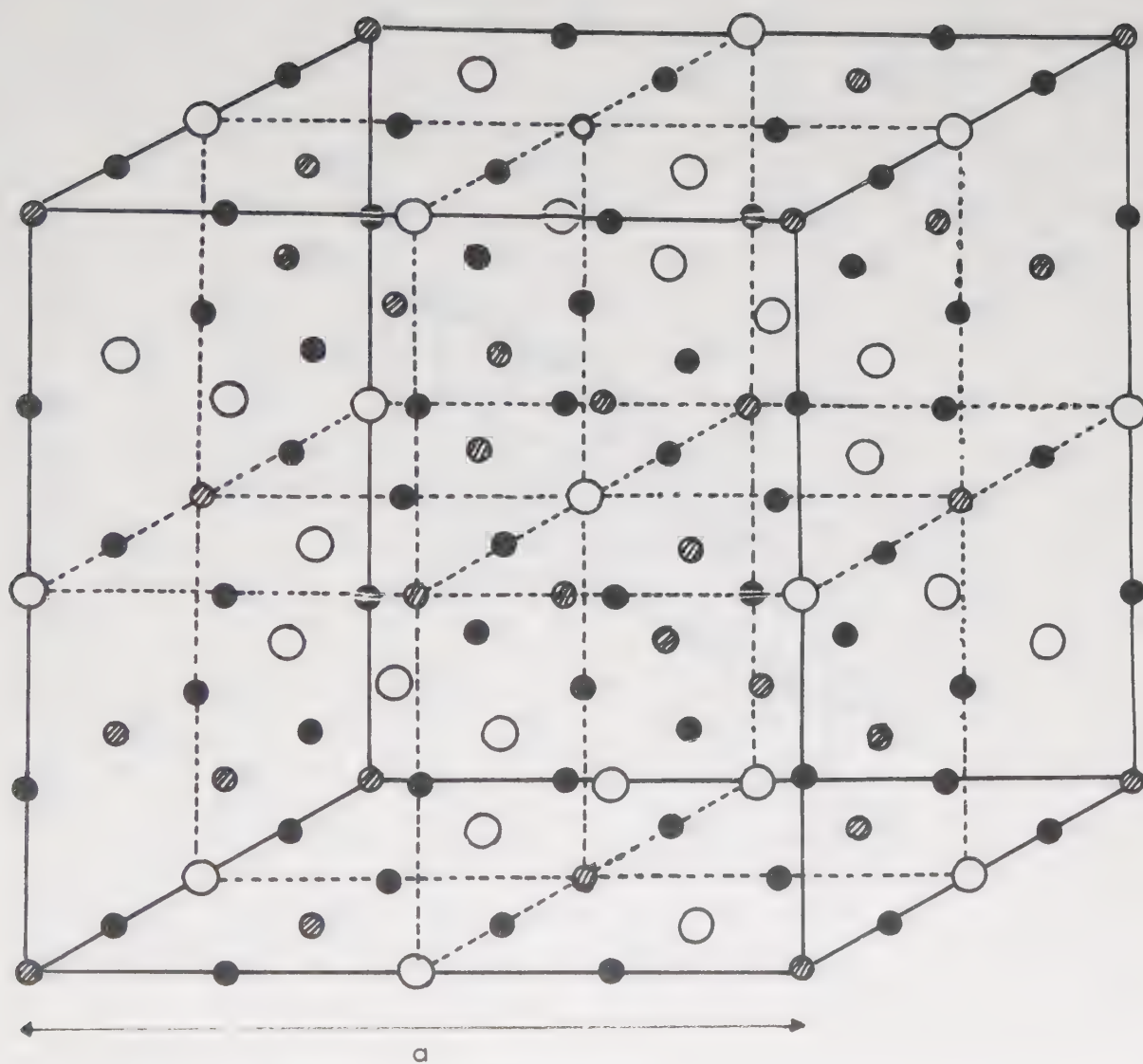


Sr_2NH

— | obs.
- - - | calc.

Fig 16





- N^{3-}
- ▨ H^-
- M^{2+}

Fig 17a

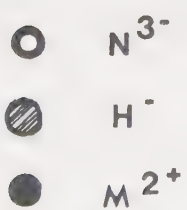
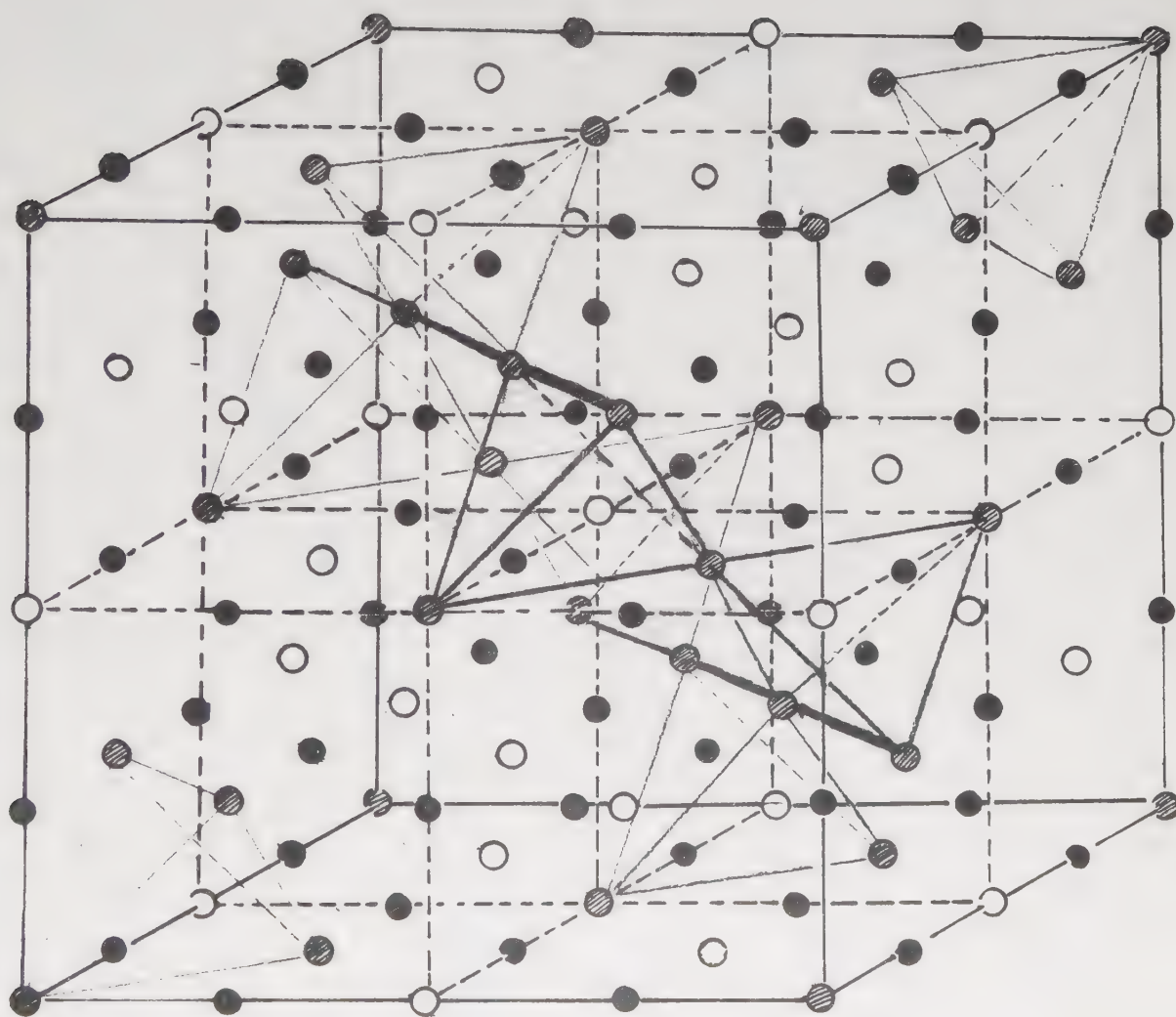
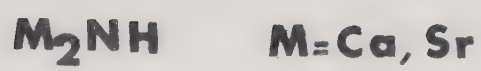


Fig 17 b

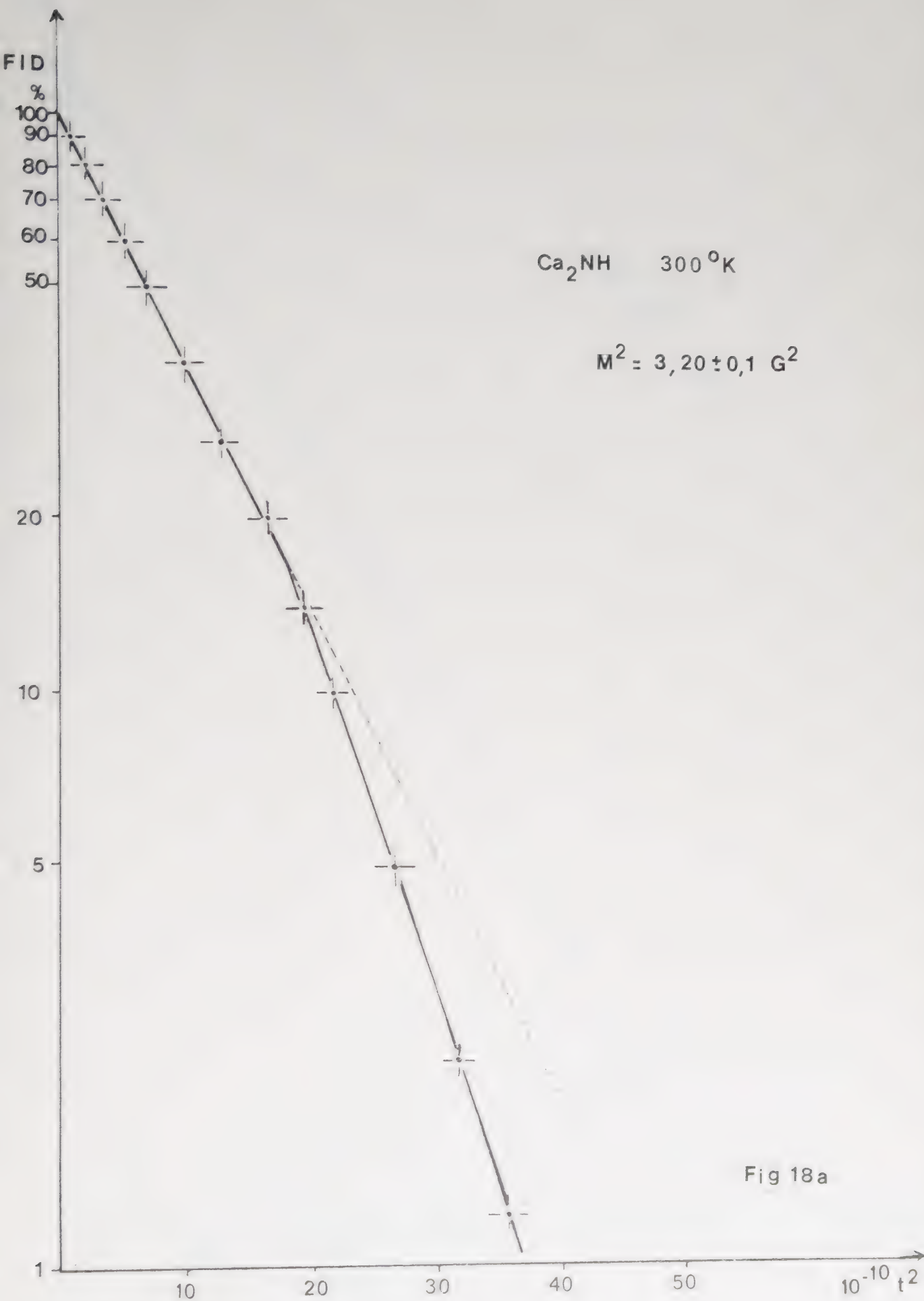


Fig 18a

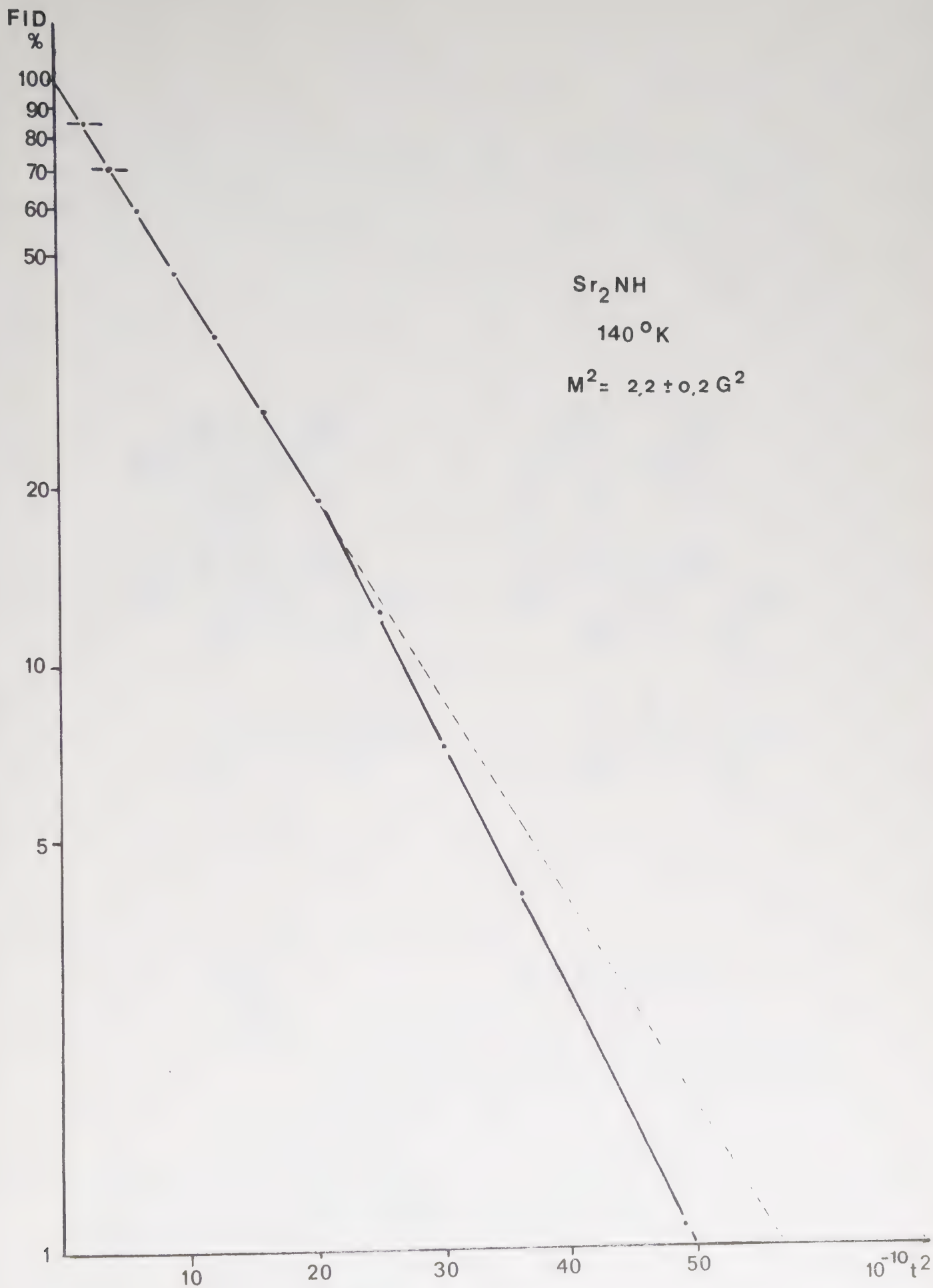
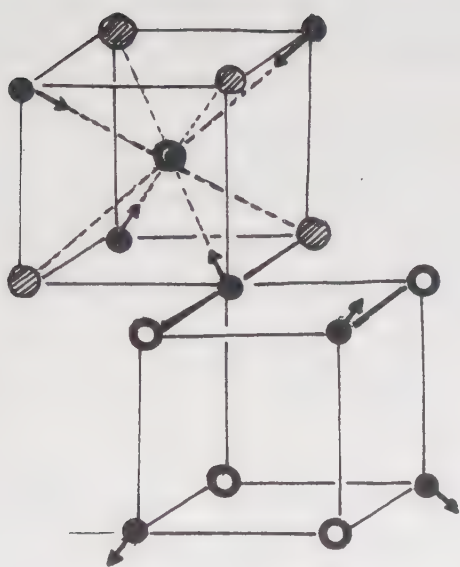
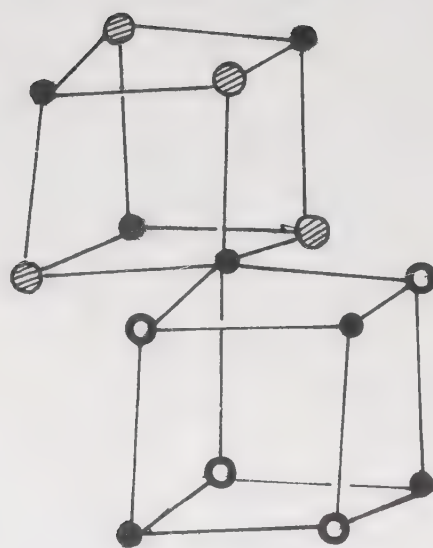


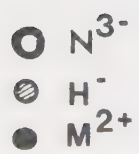
Fig 18 b.



(a)



(b)



$\odot$ site tétraédrique

Fig 19

Le second moment mesure les interactions dipolaires H-H, H-N, H-M (M=Ca,Sr), les deux dernières étant négligeables par rapport à la première. L'évaluation des interactions H-H dans l'hypothèse des structures établies conduit aux valeurs suivantes : $1,1 \text{ G}^2$ pour Ca_2NH et $0,7 \text{ G}^2$ pour Sr_2NH . La forte valeur du second moment expérimental par rapport au second moment calculé indique que le modèle cristallographique est schématique et que la structure est plus complexe en ce qui concerne les hydrogène. Elle laisse supposer que les hydrogène ne se situent pas tous dans les sites 16c, mais qu'une partie doit occuper les sites interstitiels tétraédriques 8a (fig. 19).

Il est remarquable que les seconds moments expérimentaux traduisent la même disposition relative des hydrogène dans les deux hydruronitrures. En effet, la relation de définition du second moment

$$M^2 = C^{\text{te}} \times \sum \left(\frac{1}{r^6} \right) \text{ peut se mettre sous la forme}$$

$$M^2 = \frac{C^{\text{te}}}{a^6} \sum \frac{1}{(r/a)^6} \quad \begin{array}{l} r = \text{distance H-H} \\ a = \text{paramètre de la maille} \end{array}$$

Si l'empilement des hydrogène est identique pour les deux hydruronitrures, le terme $\sum \frac{1}{(r/a)^6}$ exprimant les coordonnées réduites doit être le même, entraînant ainsi la relation $M^2 \times a^6 = C^{\text{te}}$. Cette relation est bien vérifiée puisque

$$\frac{3,2}{2,2} \approx \left(\frac{10,90}{10,13} \right)^6$$

L'étude de la diffraction neutronique permettra de confirmer toutes ces hypothèses.

Nous remercions N. GIBB, J. COHEN et N. BODEN (Department of Physical Chemistry, University of LEEDS, GRANDE-BRETAGNE) pour l'obligeance avec laquelle ils ont bien voulu étudier nos produits.

D. Action de l'oxygène vis-à-vis des hydruronitrures. Phases quaternaires

Nous avons envisagé l'action de l'oxygène sur ces composés, de nombreuses phases quaternaires ayant été mises en évidence lors de manipulations sous atmosphère d'hydrogène impur souillé par un peu d'oxygène. Les hydruronitrures M_2NH (ou Li_4NH) réagissent avec l'oxyde correspondant MO (ou Li_2O) sous atmosphère d'azote ou mélange azote - hydrogène pour donner toute une gamme de phases quaternaires cubiques suivant la température de réaction et suivant la quantité d'oxyde dissoute. Le grand nombre de paramètres intervenant dans de telles réactions (atmosphère de chauffage, température de réaction, quantité d'oxyde mise en jeu, etc...) ne nous a pas permis d'entreprendre une étude systématique de ces phases quaternaires. Néanmoins, nous pouvons dire que l'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le sous-réseau anionique de l'hydruronitrure entraîne d'importantes modifications à plusieurs points de vue : stoechiométrie, structure et propriétés physiques.

— Stoechiométrie des phases quaternaires

La stoechiométrie de l'hydruronitrure n'est pas conservée dans les phases quaternaires. La composition de celles-ci s'écarte notablement de celle de l'hydruronitrure.

N°	Composition	Mode d'obtention	θ réaction	Atmos. réaction	a Å
1	$Sr_2N_{1,3}H_{1,1}O_{0,03} SrO$	$Sr_2NH + SrO$	600°C	$N_2 + H_2$	5,48
2	$Sr_2N_{1,42}H_{0,74}O_{0,05} SrO$	$Sr_2NH + SrO$	700°C	$N_2 + H_2$	5,45
3	$Sr_2N_{1,3}H_{0,6}O_{0,16} SrO$	$Sr_3N_{2-x}H_y + SrO$	900°C	$N_2 + H_2$	5,36
4	$Sr_2N_{1,2}H_{0,2}O_{0,10} SrO$	$Sr_3N_{2-x}H_y + SrO$	800°C	N_2	5,41
5	$Li_4N_{3,0}H_{0,4}O_{0,06} Li_2O$	$Li_4NH + Li_2O$	600°C	$N_2 + H_2$	5,04
6	$Li_4N_{1,5}H_{1,5}O_{0,05} Li_2O$	$Li_3N + Li_2O$	500°C	H_2	4,98

Tableau 22

Les phases (1) (2) (5) sont obtenues par chauffage de l'hydruronitrure en présence d'oxyde sous un mélange gazeux azote - hydrogène.

L'introduction d'oxygène dans le réseau de l'hydruronitrure entraîne pour toute phase quaternaire un enrichissement en azote important. Pour la phase (2) le titre en azote égal à 10,2 % correspond à une phase plus riche en azote que le nitrure stoechiométrique Sr_3N_2 (9,63 %). Il en est de même pour la phase (5) obtenue avec le lithium où le taux d'azote est 2,25 fois supérieur à celui du nitrure ionique Li_3N . Cette augmentation du titre en azote semble d'ailleurs entraîner parallèlement une diminution de la teneur en hydrogène (phases (2) et (5)).

D'autres phases quaternaires peuvent être obtenues par action directe de l'oxyde sur les phases nitrurées (phases (3) (4) (6)).

Toutes ces phases quaternaires ne convertissent pas intégralement l'azote en ammoniac à l'hydrolyse. Par exemple, pour les phases (3) et (4) le rapport $\text{N}^{3-}/\text{N}_{\text{total}}$ est respectivement égal à 66 et 80 %.

Le net écart de composition par rapport à la stoechiométrie de l'hydruronitrure est caractéristique des phases oxydées. Un tel critère nous permet de penser que l'hydruronitrure de baryum, bien que désordonné, est pur ; les dosages confirmant la formulation Ba_2NH .

— Etude structurale des phases oxydées

Toutes les phases quaternaires obtenues soit avec le lithium, le calcium, le strontium ou le baryum présentent la symétrie cubique.

Avec Ca_2NH et Sr_2NH , les différentes phases oxydées ont un paramètre variable environ moitié de celui de l'hydruronitrure. Le diagramme de diffraction X de la phase quaternaire (2) présente un paramètre de 5,45 Å exactement moitié de celui de Sr_2NH (fig. 20). En fait, en faisant

varier les conditions de travail, les différents paramètres des phases quaternaires sont compris dans la gamme 5,35 - 5,50 Å pour le strontium et 4,96 - 5,10 Å pour le calcium. L'introduction d'une faible quantité d'oxygène permet donc le passage ordre - désordre dans le sous-réseau anionique.

Pour Ba_2NH , il existe aussi toute une série de phases quaternaires de paramètres compris entre 5,82 et 5,88 Å.

L'introduction de faibles quantités d'oxyde Li_2O dans le réseau de l'hydruronitruure Li_4NH entraîne le passage de la symétrie quadratique à la symétrie cubique antifuorine (fig. 21). Le paramètre de ces phases varie de 4,90 à 5,06 Å.

Le spectre infra-rouge de phases quaternaires de strontium riches en oxygène met en évidence le même groupe de bandes caractéristiques des phases non-stoechiométriques. A 3150 cm^{-1} on trouve une bande supplémentaire caractéristique du groupement NH^{2-} . Il est intéressant de noter aussi la présence à 3560 cm^{-1} d'une bande de vibration que l'on peut attribuer au groupement OH^- . L'étude infra-rouge nous permet donc de confirmer la présence de groupements hydroxyles dans les phases quaternaires.

— Propriétés physiques

Les phases quaternaires possèdent la propriété d'être à la fois photochromes et thermochromes. Par exposition à la lumière naturelle, les phases quaternaires de Ca et Sr de couleur jaune noircissent progressivement avec apparition transitoire de colorations vertes et brunes. Un chauffage à 300-600°C leur communique une coloration jaune orange ou ocre.

Ces propriétés sont caractéristiques des phases oxydées mettant en jeu un métal II A. En effet, les hydruronitruures M_2NH ne sont ni photochromes, ni thermochromes. Cependant, l'hydruronitruure Li_4NH est sensible à la lumière, ce qui nécessite sa conservation dans l'obscurité.

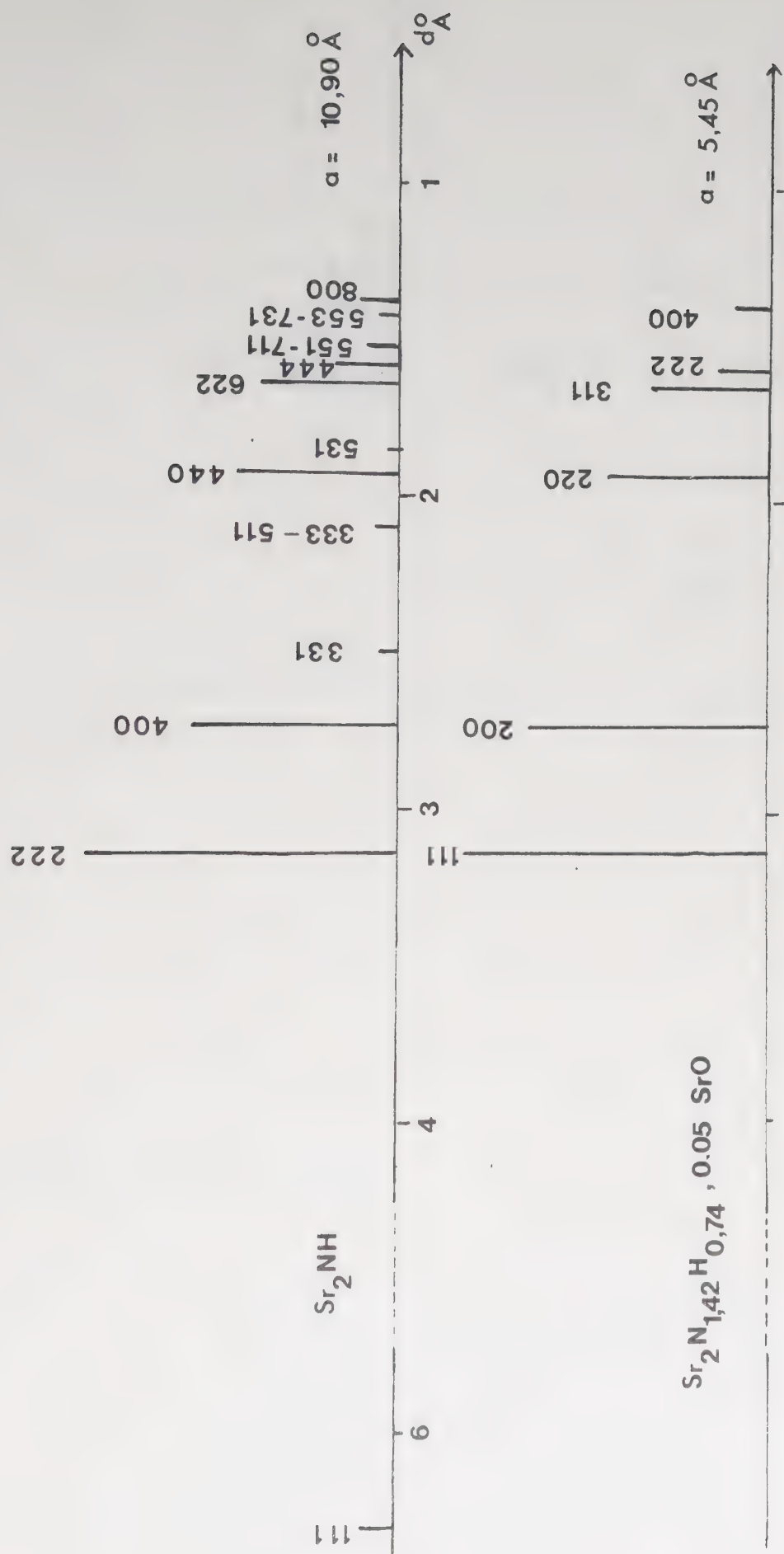


Fig 20

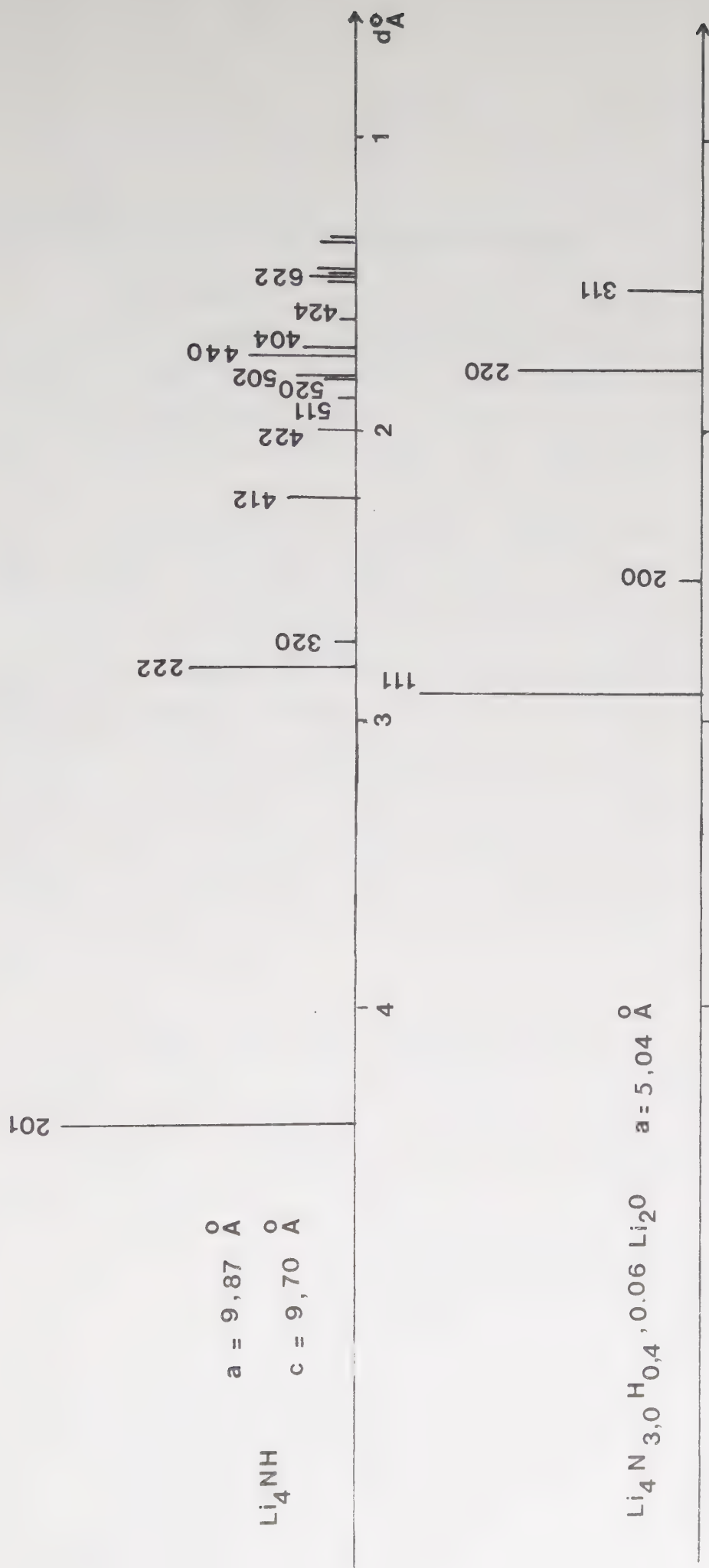


Fig. 21

E. Essais de préparation d'autres hydruronitrures

Nous n'avons pu préparer l'hydruronitrure Mg_2NH . En aucun cas, et ceci quelles que soient les températures de travail, le nitrure de magnésium ne réagit avec l'hydrogène sec et désoxygéné pour conduire à la formation d'une phase ternaire. L'instabilité de l'hydruure de magnésium (décomposition dès 280°C) laissait d'ailleurs prévoir ce résultat.

Des essais avec le lanthane et le gadolinium se sont révélés négatifs. Les nitrures LaN et GdN ne réagissent pas avec l'hydrogène dans un domaine de température allant de 600 à 900°C pour une pression d'hydrogène de quelques centimètres de mercure. Le gadolinium métal placé sous un mélange azote - hydrogène dans la même gamme de température, donne un mélange hydrure - nitrure et non l'hydruronitrure. Dans de telles conditions de réaction, nous ne travaillons pas avec les hydrures MH_3 correspondant au métal trivalent. D'ailleurs, l'hydruure de lanthane ne peut présenter qu'une composition allant de LaH_2 à $\text{LaH}_{2,95}$ (51). Des travaux sous forte pression d'hydrogène peuvent seuls permettre d'atteindre cette limite idéale et de préparer dans les mêmes conditions les hydruronitrures correspondants à condition d'avoir des gaz exempts d'oxygène.

Il semble donc que la formation de tout hydruronitrure ionique implique une stabilité dans le même domaine de température, à la fois du nitrure et de l'hydruure de l'élément considéré. Ces conditions n'ont été rencontrées que dans le cas du lithium, du calcium, du strontium et du baryum.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de compléter la série des nitrures ternaires à caractère ionique associant le lithium à un métal II A. A côté de LiMgN préparé par JUZA et coll., nous avons repris l'étude de LiCaN et préparé trois nouvelles phases de formule LiMN (M=Be, Sr, Ba). La nitruration directe de l'alliage métallique est le meilleur mode de préparation. Nous avons pu obtenir LiCaN et LiBaN purs ; la présence d'hydrogène dans le strontium de départ ne nous a pas permis de préparer LiSrN mais une phase quaternaire $\text{LiSrN}_{1-\epsilon}\text{H}_{\epsilon}$.

On ne retrouve pas pour ces composés la symétrie cubique de LiMgN. Le réseau cubique de LiMgN, seul nitrure ternaire où les deux cations ont des tailles voisines, subirait donc une distorsion lors du remplacement Mg-Be (ou Ca, Sr, Ba), distorsion due à la différence de taille de ces derniers cations par rapport à celle de l'ion Li^+ .

Le remplacement d'ions N^{3-} par des ions O^{2-} dans le sous-réseau anionique provoque un accroissement de symétrie par diminution de la polarisation. Nous obtenons deux types de phases oxynitrures :

- LiMN, x Li_2O cubique, antifluorine (M=Sr, Ba)
- Li_3N , y MO cubique, type Li_3Bi (M=Ca, Sr)

Ce deuxième type se retrouve lors de l'étude du système Li_3N - Li_2O sous la forme $\text{Li}_{3+2y}\text{NO}_y$.

Cette première partie met l'accent sur les importantes modifications structurales enregistrées en présence de traces d'oxygène.

Une étude parallèle traite de l'influence de l'hydrogène vis-à-vis des phases nitrurées de strontium. La présence d'hydrogène dans le strontium métallique conduit lors de la nitruration de ce métal à des phases non-stoechiométriques $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$ et empêche ainsi d'obtenir une nitruration totale correspondant au nitrure ionique Sr_3N_2 . L'étude du système strontium-azote-hydrogène a mis en évidence toute une gamme de phases intermédiaires à caractère essentiellement ionique, non-stoechiométriques, de formule $\text{SrN}_{0,5}\text{H}_x$ ($0,2 < x < 0,5$). Ces phases non-stoechiométriques, chauffées sous pression suffisante d'hydrogène, conduisent à un nouveau type de composé ionique : l'hydruronitrure de strontium Sr_2NH .

L'hydrogène sec et désoxygéné réagit avec les nitrures de calcium, de baryum pour donner deux hydruronitrures cubiques type NaCl : Ca_2NH et Ba_2NH . Ca_2NH et Sr_2NH sont isotypes et présentent une répartition ordonnée des azote et des hydrogène sur les sites anioniques. Ba_2NH , cubique du même type, correspond à une répartition statistique des anions sur ces mêmes sites.

Le nitrure de lithium Li_3N réagit soit avec l'hydrogène, soit avec l'hydruure pour donner l'hydruronitrure Li_4NH très hydrolysable. Ce composé présente une symétrie quadratique dérivant de la symétrie cubique antifuorine.

L'introduction de faibles quantités d'oxygène dans le sous-réseau anionique des hydruronitrures conduit à de nombreuses phases quaternaires entraînant d'importantes modifications à trois points de vue : stoechiométrie, structure et propriétés physiques. La composition des phases quaternaires s'écarte notablement de celle de l'hydruronitrure correspondant. Dans tous les cas, elles présentent la symétrie cubique. Pour Ca_2NH et Sr_2NH toute oxydation légère permet le passage ordre -

désordre pour les anions. Les phases quaternaires de lithium présentent la symétrie cubique antifuorine.

Nous n'avons pu préparer l'hydruronitrure Mg_2NH . De récents essais avec le lanthane et le gadolinium se sont révélés eux aussi négatifs. Il semble que la formation de tout hydruronitrure implique une stabilité préalable de l'hydrure et du nitrure dans les conditions de réaction.

Cette étude a nécessité la mise au point d'un dosage sélectif de l'azote et de l'hydrogène présents dans les composés. Nous avons utilisé une méthode manométrique dérivée du dosage classique de J.B. DUMAS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.P. MOTTE, R. STREIFF et C. JANOT
Comptes Rendus, t. 268, série C, 1969, p. 1185.
- (2) R. STREIFF
Communication, Société Chimique de France, Journées sur les Composés à liaison métal-azote, PARIS, 1968.
- (3) R. JUZA et F. HUND
Zeit. Anorg. allg. Chem., t. 257, 1948, p. 1.
- (4) J. AUBRY, M. FROMONT et R. STREIFF
Comptes Rendus, t. 262, série C, 1966, p. 1785.
- (5) J.F. BRICE, J.P. MOTTE et R. STREIFF
Comptes Rendus, t. 269, série C, 1969, p. 910.
- (6) J.F. BRICE, J.P. MOTTE et J. AUBRY
Comptes Rendus, t. 270, série C, 1970, p. 1658.
- (7) J.F. BRICE, J.P. MOTTE et J. AUBRY
Comptes Rendus, t. 271, série C, 1970, p. 825.
- (8) J.P. MOTTE, J.F. BRICE et J. AUBRY
Comptes Rendus, t. 274, série C, 1972, p. 1814.
- (9) R. JUZA, W. UPHOFF et W. GIEREN
Zeit. Anorg. allg. Chem., t. 292, 1957, p. 71.
- (10) R. JUZA, H.H. WEBER et E.M. SIMON
Zeit. Anorg. allg. Chem., t. 273, 1953, p. 48.
- (11) R. JUZA et J. HAUG
Zeit. Anorg. allg. Chem., t. 309, 1951, p. 276.
- (12) J.P. MOTTE
Thèse de Doctorat d'Etat, n° CNRS AO 3786, 1970.
- (13) J. GUYADER et J. LANG
Comptes Rendus, t. 269, série C, 1969, p. 116.
- (14) A. MAGNELI
J. Inorg. Nucl. Chem., t. 2, 1956, p. 330.

- (15) P. ECHERLIN et A. RABENAU
Zeit. Anorg. allg. Chem., 304, 1960, p. 218.
- (16) J. DAVID, Y. LAURENT et J. LANG
Bull. Soc. Chim. Fr. Mineralog. Cristallogr., 94, 1971, p. 340.
- (17) Y. LAURENT, J. LANG et M. Th. LE BIHAN
Acta Cryst., B 24, 1968, p. 494.
- (18) H.H. FRANCK, M.A. BREDIG et G. HOFFMAN
Naturwiss., 21, 1933, p. 330.
- (19) H. HARTMANN et H.J. FROHLICH
Zeit. Anorg. allg. Chem., 218, 1934, p. 190.
- (20) Y. LAURENT, J. DAVID et J. LANG
C.R. Acad. Sc., 259, 1964, p. 1132.
- (21) R. STREIFF
Thèse, NANCY, 1967.
- (22) H. MOISSAN
C.R. Acad. Sc., 127, 1898, p. 497.
- (23) T. RIEDER
Dissertation, T.H. Hannover (cf. ref. 19).
- (24) H.H. EMONS
Zeit. Anorg. allg. Chem., 333, 1964, p. 99.
- (25) P.P. ALEXANDER
USP, n° 2 467 647 (1945-1949).
- (26) J. GAUDE et J. LANG
Rev. Chim. Min., 7, 1970, p. 1059.
- (27) J. GAUDE et J. LANG
C.R. Acad. Sc., 271, série C, 1970, p. 510.
- (28) Y. OKAMOTO et J.C. GOSWAMI
Inorg. Chem., 5, 1966, p. 1281.
- (29) K. TORKAR et H.T. SPATH
Monatsh. für Chem., 98, 5, 1967, p. 2020.
- (30) K.H. LINKE et H. LIGMANN
Z. Anorg. allg. Chem., 366, 1969, p. 82 et 89.
- (31) C.C. ADDISON
Chem. Soc. (London) Spec. Publ. N° 22, 1967, p. 290.
- (32) S.M. ARIYA
J. Gen. Chemie USSR, 25, 1955, p. 609.

- (33) F.W. DAFERT et R. MIKLAUZ
Monatsh. für Chem., 34, 1913, p. 1698.
- (34) J.L. MARGRAVE et P. STAPITANONDA
J. Phys. Chem., 59, 1955, p. 1231.
- (35) J. GAUDE
Thèse, RENNES, 1972.
- (36) J. GAUDE et J. LANG
C.R. Acad. Sc., t. 274, série C, 1972, p. 521.
- (37) A. VON ANTROPOFF et K.H. KRUGER
Zeit. Physik. Chem., A 167, 1933, p. 49.
- (38) J.L. MARGRAVE et M.S. CHANDRASEVHARIAH
J. Electrochem., 108, 11, 1961, p. 1008.
- (39) J. EVERS, A. WEISS, E. KALDIS et J. MUHEIM
J. of Less Common Metals, 30, 1973, p. 83.
- (40) E.T. KEVE et A.C. SKAPSKI
Inorg. Chem., 7, 1968, p. 1757.
- (41) D.J.M. BEVAN, F.J. LINCOLN et F.D. RICHARDSON
Aust. J. Chem., 19, 1966, p. 725.
- (42) B. DUPRE
Thèse d'Etat, Nancy, 1973.
- (43) K.H. LINKE et R. TAUBERT
Zeit. Anorg. allg. Chem., 393, 1972, p. 253.
- (44) BOUCLIER
Thèse, BORDEAUX, 1969.
- (45) J. GALY, M. JACCOU et S. ANDERSSON
C.R. Acad. Sc., 272, série C, 1971, p. 1657.
- (46) P. EHRLICH, W. LINZ et J. SEIFER
Naturwissenschaften, 4, 1971, p. 219.
- (47) ZINTL et HARDER
Z. Electrochem., 41 1935, p. 34.
- (48) BERGSMA, LOOPSTRA
Acta Cryst., 15, 1962, p. 92.
- (49) R. JUZA et H. SCHUMACKER
Zeit. Anorg. allg. Chem., 324, 1963, p. 278.
- (50) A. ABRAGAM
"The principles of nuclear magnetism", The Clarendon Press,
Oxford, 1961.

- (51) J. FLAHAUT
"Les éléments des terres rares", Monographie de Chimie,
Ed. Masson.
- (52) M. FROMONT
Thèse de docteur-ingénieur, Nancy, 1967.
- (53) Mme DEBRAS-GUEDON et I. VOINOVITCH
Chimie Analytique, 43, 1961, p. 267.
- (54) J. AUBRY
Bull. Soc. Chim., 1948, p. 744.
- (55) R. JUZA, W. GIEREN et J. HAUG
Zeit. Anorg. allg. Chem., 300, 1959, p. 61.
- (56) R. JUZA, E. ANSCHUTZ et H. PUFF
Angew Chem., 71, 1959, p. 161.
- (57) P. ECKERLIN, C. LANGEREIS, I. MAAV et A. RABENAU
Angew. Chem., 72, 1960, p. 268.
- (58) A. EL MASLOUT et C. GLEITZER
C.R. Acad. Sc., 271, série C, 1970, p. 1177.

ANNEXES

I. METHODES D'ETUDE

A. Appareillage

Toutes les réactions et synthèses des nitrures et oxynitrures s'effectuent sous atmosphère d'azote sec et exempt d'oxygène, préparé par décomposition thermique de l'azoture de sodium selon la réaction :



Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure n° 22. Il comprend notamment :

- le générateur d'azote dont l'une des extrémités est munie d'un rodage pouvant servir de soupape de sécurité au cas où la réaction de décomposition s'emballerait
- un piège à sodium
- une station de vide secondaire
- un réacteur de silice
- deux manomètres, dont un différentiel à dibutylphthalate.

Les réactions sous hydrogène nécessaires pour préparer les phases intermédiaires, les hydruronitrures ou les phases quaternaires s'effectuent dans le même appareil. L'hydrogène est obtenu par décomposition thermique sous vide secondaire poussé de l'hydruure de lithium.

La décomposition de LiH a lieu dans un réacteur en pyrex qui, après attaque de la paroi intérieure par le métal, peut être chauffé sans risques à des températures de l'ordre de 600°C. L'utilisation de réacteurs en silice n'est pas possible en raison du bris très rapide de ceux-ci au contact du lithium métal.

Nous n'avons jamais utilisé d'azote ou d'hydrogène commercial. Les dispositifs habituels de purification (colonnes desséchantes, pièges à air liquide...) ne sont jamais totalement efficaces. Après traitement, le gaz contient encore des traces d'eau et d'oxygène.

La méthode de décomposition thermique de l'azoture NaN_3 ou de l'hydruure LiH présente l'avantage de former "in-situ" du sodium ou du lithium métalliques qui sont d'excellents pièges pour les traces d'oxygène et d'eau.

Les nacelles réactionnelles sont en molybdène ou en tantale. Elles s'obtiennent par simple pliage de feuilles métalliques de 0,1 mm d'épaisseur; celles-ci sont auparavant soigneusement débarrassées de leur couche d'oxyde superficielle.

Pour les températures élevées (supérieures à 700°C en présence du nitrure Li_3N par exemple) et dans les réactions mettant en jeu l'hydrogène, il est préférable d'utiliser le tantale. Les creusets employés lors de la préparation des hydruronitrures en ampoule scellée sont eux aussi en tantale.

Compte tenu de la très grande réactivité des nitrures, oxynitrures, hydruronitrures avec la vapeur d'eau et l'oxygène, toutes les manipulations des produits s'effectuent en boîte à gants aussi sèche que possible (emploi de fils de sodium comme desséchant).

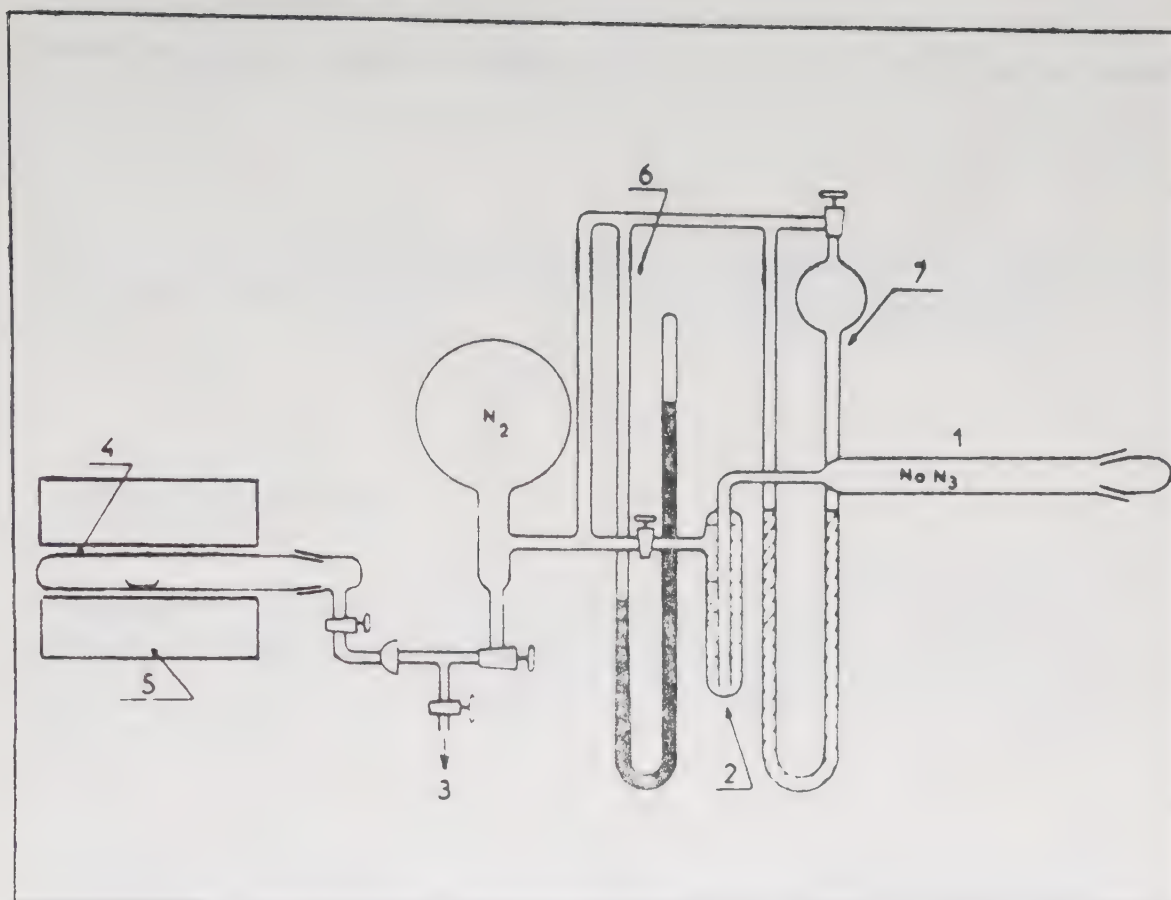


FIGURE 2 2

- 1 - Générateur d'azote
- 2 - Piège à sodium
- 3 - Station à vide
- 4 - Réacteur en silice - générateur d'hydrogène.
- 5 - Four
- 6 - Manomètre à mercure
- 7 - Manomètre différentiel (dibutyl phtalate)

L'étude radiocristallographique est faite par enregistrement photographique en chambre Seemann-Bohlin (K_α , Co ou Cu) ou Debye-Scherer (K_α , Cu).

Les densités des produits sont déterminées par pycnométrie en utilisant la décaline ($d^{30^\circ} = 0,879$) comme fluide pycnométrique.

B. Produits de départ

- Nitrure de lithium : Li_3N se prépare par la méthode habituelle mise au point par FROMONT (20), c'est-à-dire chauffage du lithium métal sous azote, dans une nacelle en molybdène, à $170^\circ C$ légèrement en-dessous de son point de fusion.
- Nitrure de béryllium : Be_3N_2 s'obtient par action à $980-1000^\circ C$ d'un courant d'ammoniac desséché et désoxygéné sur un dispositif comprenant successivement une colonne de chaux sodée, trois colonnes à fils de sodium, une colonne à anhydride phosphorique mélangé avec de la pierre ponce et de nouveau une colonne à fils de sodium. La pureté du nitrure obtenu est de l'ordre de 99 %.
- Nitrures de magnésium et de calcium obtenus par chauffage de blocs de magnésium et de calcium métalliques à $600^\circ C$ et $700^\circ C$ sous atmosphère d'azote.
- Phases nitrurées $Sr_{3-2-x}N_{2-x-y}$ et $Ba_{3-2-x}N_{2-x}$. Elles sont préparées par action de l'azote chimique sur le métal correspondant dans des domaines de température allant de 400 à $800^\circ C$.
- Oxydes. Li_2O s'obtient par décomposition sous vide à $800^\circ C$ de Li_2O_2 . Les oxydes MO se préparent par oxydation ménagée à basse température des

nitrides ou phases nitrurées de métal II A, dans le but d'obtenir des oxydes aussi réactifs que possible. Notons aussi que nous avons utilisé de l'oxyde de strontium provenant de la décomposition du carbonate à 1300°C sous azote ou hydrogène.

— Hydrides de lithium et de calcium. Ils proviennent de la maison FLUKA et titrent plus de 99 % de pureté.

II. ANALYSES CHIMIQUES

A. Dosage sélectif de l'azote total et de l'hydrogène dans les composés nitrurés et les hydruronitrures.

La plupart des dosages effectués afin de déterminer la teneur en azote des nitrides ioniques utilisent le dosage classique de KJELDAHL : le nitrure est hydrolysé avec précaution et, par ébullition, l'ammoniac est distillé puis récupéré en retour dans une solution d'acide et titré en retour. On obtient ainsi la teneur en azote ammoniacal .

Cette méthode s'est rapidement révélée insuffisante car l'hydrolyse de nombreux nitrides ne transforme pas la totalité de l'azote sous forme ammoniacale. FROMONT a montré que l'hydrolyse de Li_3FeN_2 entraîne le dégagement d'une partie de l'azote sous forme moléculaire (8 %) (52). MOTTE, dans l'étude du nitrure ternaire de calcium et de fer, a pu associer ce phénomène au caractère partiellement covalent de ces composés (12). GAUDE et LANG ont montré que le strontium nitruré libre, par hydrolyse, une partie de son azote sous forme d'hydrazine et d'azote moléculaire (27). Très récemment, LINKE et TAUBERT ont mis en évidence eux aussi à l'hydrolyse des phases intermédiaires $\text{MN}_{0,5}\text{H}_{0,4}$ le dégagement d'azote moléculaire et d'hydrazine (43).

L'étude de la nitruration du strontium ayant mis en évidence la présence d'hydrogène dans les phases obtenues, il nous a paru nécessaire

d'envisager un dosage permettant de déterminer à la fois l'azote total et l'hydrogène.

Principe

Nous avons mis au point un procédé manométrique dérivant de la méthode de dosage classique de J.B. DUMAS : l'oxydation à haute température du composé nitruré par l'oxyde de cuivre CuO libère l'azote sous forme moléculaire et l'hydrogène sous forme de vapeur d'eau.

Appareillage

La réaction d'oxydation a lieu dans l'appareil représenté par la figure 22. En (1) et (2) nous avons l'appareil générateur d'azote, permettant de mettre l'enceinte réactionnelle sous atmosphère d'azote sec, désoxygéné et déshydrogéné. La réaction d'oxydation se fait sous atmosphère d'azote (les dosages sous vide ou sous argon sont cependant possibles). En (3) l'enceinte réactionnelle est reliée à une station de vide secondaire qui permet, avant oxydation, un dégazage poussé dans l'appareil. En (4) et (5) nous trouvons le four et le réacteur de silice où se trouve la nacelle en molybdène contenant le mélange nitrure-oxyde de cuivre. Les deux manomètres (6) et (7) permettent d'évaluer les variations de pression dans l'appareil. L'enceinte réactionnelle de volume connu est de l'ordre de 1 litre (exactement 1,18 l).

Etalonnage de l'appareil

— Azote

La décomposition par chauffage à 700°C d'une quantité bien déterminée de nitrure de fer nous a permis d'étalonner l'appareil, c'est-à-dire de rapporter l'augmentation de pression notée à la masse d'azote perdue par le nitrure. A 10 mm de mercure correspondent 19,45 mg d'azote. La vérification de l'étalonnage a été faite avec du nitrure de calcium Ca_3N_2 , nitrure binaire totalement ionique. Dosage manométrique et dosage par la méthode de Kjeldhal concordent bien.

— Hydrogène

La teneur en hydrogène est déterminée à partir de la pression partielle de vapeur d'eau résultant de l'oxydation du composé nitruré. Il est évident que la prise d'essai doit être choisie de sorte que la pression partielle de vapeur d'eau reste constamment inférieure à la pression de vapeur saturante à la température ambiante. Ce mode d'évaluation de la teneur en hydrogène a été vérifié par l'oxydation de l'hydruure LiH en présence de CuO, les teneurs expérimentales et théoriques concordant à 1 %. A 10 mm de mercure correspondent 1,39 mg d'hydrogène.

Mode opératoire

Le dosage nécessite deux oxydations séparées et successives.

1. Oxydation normale du produit : elle permet de déterminer la somme

$$p_{N_2} + p_{H_2O}.$$

2. Oxydation en présence de perchlorate de magnésium desséché placé dans une capsule d'argent introduite à la sortie du réacteur. Dans ce cas, la vapeur d'eau est piégée par le perchlorate de magnésium. La pression notée correspond à la pression d'azote seule et permet donc de déterminer la teneur en azote total du composé.

La différence entre les deux évaluations manométriques donne la pression de vapeur d'eau, donc la teneur en hydrogène.

La précision du dosage est de 2 %.

Applications du dosage

Ce dosage nous a permis de doser à la fois l'azote total et l'hydrogène dans les phases $Sr_3N_{2-x}H_y$, les hydruronitrures M_2NH , Li_4NH et les phases quaternaires leur correspondant.

Pour les phases mettant en jeu le strontium, le baryum ou le lithium,

L'oxydation du produit a lieu d'une manière progressive dans une gamme allant de 400 à 700°C. Pour les phases à base de calcium, l'oxydation est plus difficile et se fait à température plus élevée (700 - 950°C). D'une manière générale, plus les phases sont riches en hydrogène, plus leur oxydation est facile.

Pour les nitrures exempts de toute trace d'hydrogène (nitrure de calcium Ca_3N_2) la réaction d'oxydation est brutale et violente à une température bien définie (750°C pour Ca_3N_2).

En plus de l'intérêt analytique, cette méthode d'oxydation est un bon test pour mettre en évidence la présence d'hydrogène dans les composés. En effet, la moindre trace d'hydrogène peut être décelée en condensant sous forme de buée les traces de vapeur d'eau par création d'un point froid (application d'un morceau de carboglace sur la paroi de l'appareil).

B. Dosage des métaux

Le lithium et le strontium sont dosés par spectrophotométrie de flamme (émission). Dans le cas du strontium, la sensibilité du dosage est améliorée par l'utilisation de la 8-hydroxyquinoéline ou "oxine" comme exaltateur organique, ce qui a pour effet de renforcer les intensités d'émission et de limiter l'interaction d'autres ions (53). Le beryllium est déterminé par attaque de la solution d'hydrolyse par le fluorure de potassium et détermination volumétrique de la quantité de potasse libérée (54).

III. REACTION DU NITRURE DE LITHIUM AVEC LE PHOSPHORE

Des travaux ayant été entrepris au laboratoire par A. EL MASLOUT sur les phosphures ternaires à caractère salin, la base de cette étude étant Li_3P , nous avons pensé associer cette fois le lithium à un non-métal tel que P en une combinaison ternaire avec l'azote. Nous avons pu mettre en évidence un nouveau nitrure ternaire de formule Li_7PN_4 à caractère fortement ionique.

Les seuls nitrures ternaires de formule Li_7MN_4 signalés et étudiés par JUZA et coll. associaient le lithium, soit à un métal de la colonne V B (V, Nb, Ta), soit au manganèse (55, 56). ECKERLIN et coll. signalent quant à eux l'existence d'un nitrure associant les trois éléments considérés, de formule LiPN_2 (57), obtenu à 900° par action de l'ammoniac gazeux sur le phosphure de lithium LiP .

A. Préparation de Li_7PN_4

Li_7PN_4 se synthétise par deux méthodes, les réactions dans les deux cas ayant lieu sous atmosphère d'azote chimique pur, afin de permettre la prise d'azote nécessaire à la formation du composé ternaire.

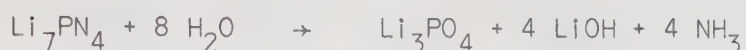
La réaction entre Li_3N et le phosphure de lithium Li_3P (préparé par action du phosphore rouge sur le lithium métallique) (58) est suivie par analyse radiocristallographique. Le seuil de réaction se situe vers 570°C . A 620°C la réaction est rapide et totale en une douzaine d'heures. Pour un mélange de composition $x=\text{Li}/\text{P}=7$, la phase Li_7PN_4 est seule constatée.

L'action du nitrure Li_3N sur le phosphore rouge conduit aussi au même composé, et ceci à des températures du même ordre que précédemment ($600\text{--}620^\circ\text{C}$). Pour des rapports initiaux $x=\text{Li}/\text{P}\leq 7$, on retrouve uniquement la phase Li_7PN_4 , l'excès de phosphore rouge se sublimant et se déposant sur les parties froides du réacteur. Notons cependant que par-

tir d'un gros excès de phosphore (Li/P de l'ordre de 3) entraîne l'apparition de Li_3P à côté de Li_7PN_4 . Pour $x \geq 7,5$ on retrouve un excès de nitrure de lithium.

B. Dosage des éléments

La formule est vérifiée par dosage des éléments après hydrolyse



La précipitation du phosphate de lithium confirme bien le degré d'oxydation +5 du phosphore, degré maximal comme c'est généralement le cas dans les nitrures ternaires associant le lithium à un autre élément.

	% trouvés	% théoriques
Li	35,12	35,84
P	22,60	22,84
N	40,80	41,32

Tableau 23

L'azote dosé par la méthode de KJELDHAL se retrouve quantitativement sous forme ammoniacale, ce qui permet de classer Li_7PN_4 dans la catégorie des nitrures ternaires à caractère fortement ionique. L'hydroxyde de lithium est dosé par acidimétrie, après séparation par centrifugation du phosphate Li_3PO_4 . Le phosphore, après dissolution en milieu acide, se détermine par précipitation du phosphomolybdate suivie d'une volumétrie.

C. Identification radiocristallographique et propriétés

Li_7PN_4 , de couleur beige clair, s'hydrolyse vivement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

Son diagramme de diffraction a pu être indexé dans le système cubique comme une surstructure du réseau antifuorine. Li_7PN_4 est isotype de Li_7MN_4 (M=Mn, V) (fig. 23).

N°	d_{mes} (Å)	hkl	d_{calc} (Å)	I_{obs}
1	4,672	200	4,681	52
2	4,185	210	4,187	86
3	3,821	211	3,822	83
4	2,700	222	2,702	100
5	2,593	320	2,597	10
6	2,500	321	2,502	15
7	2,336	400	2,340	4,5
8	2,092	420	2,094	4,5
9	2,040	421	2,043	9
10	1,995	332	1,996	9
11	1,909	422	1,911	3
12	1,836	431-510	1,836	13,5
13	1,739	520-432	1,739	15,5
14	1,704	521	1,709	4,5
15	1,655	440	1,655	93
16	1,560	442-600	1,560	8
17	1,519	532-611	1,519	9

Tableau 24

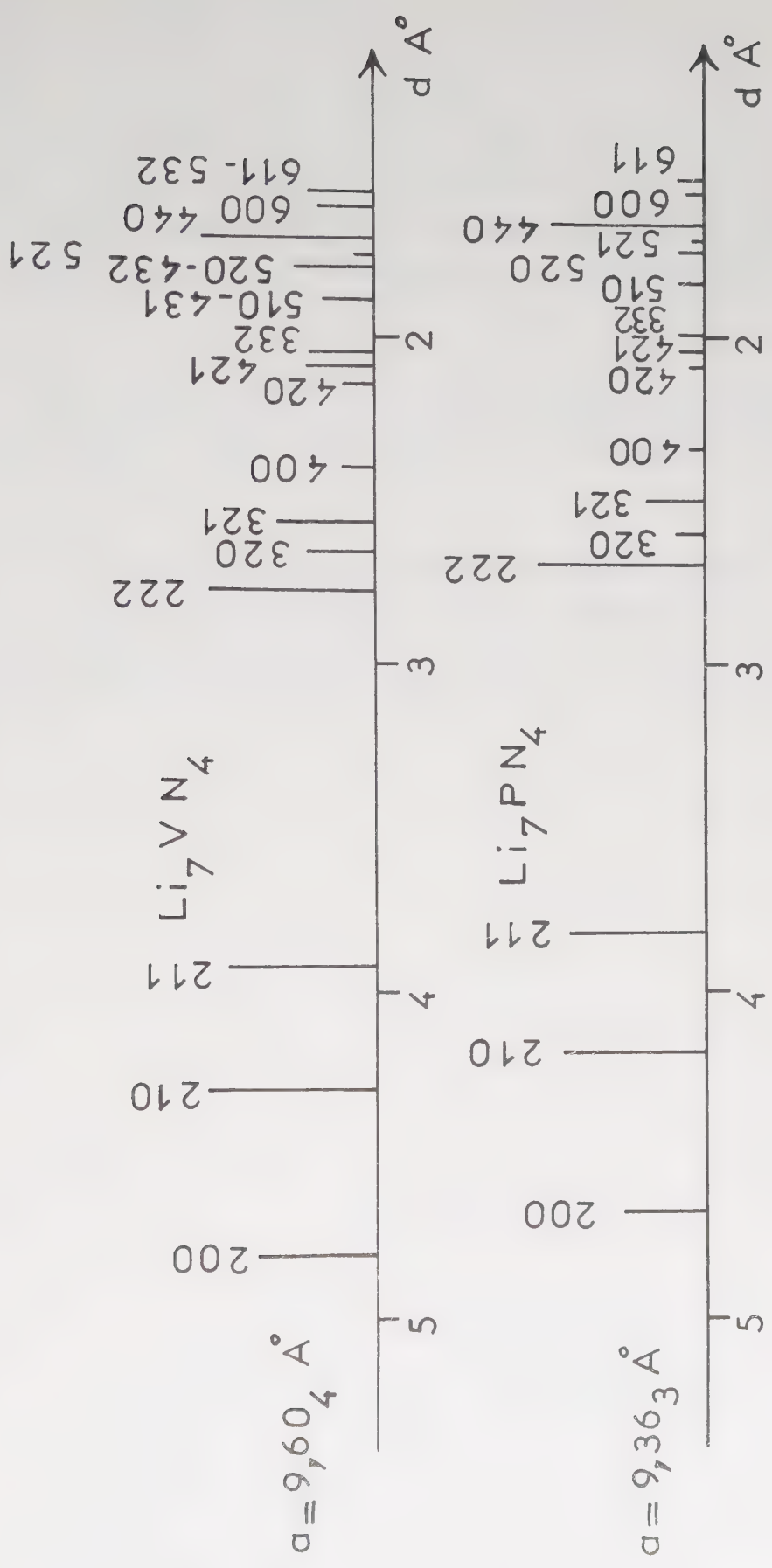


Fig 23

La maille se compose d'un empilement cubique faces centrées de 32 atomes d'azote à l'intérieur duquel les atomes de lithium et de phosphore se répartissent d'une manière ordonnée. La densité mesurée est de $2,16 \pm 0,05$, soit 8 unités formulaires pour une densité calculée de $2,19_3$.

Nous n'avons pas noté, lors de cette étude, l'apparition d'une autre phase ternaire pouvant correspondre à un degré d'oxydation plus faible du phosphore.

La réaction de Li_3N sur l'arsenic et l'antimoine métalliques sous azote ne conduit pas, comme dans le cas du phosphore, à des composés isotypes Li_7MN_4 . Nous avons en fait formation de Li_3Sb ou Li_3As avec apparition d'autres phases de faible symétrie que nous n'avons pas étudiées.

NOM DE L'ETUDIANT : BRICE Jean François

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES



VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 12 octobre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "J.R. Helluy".

J.R. HELLUY

